

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA

**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA
DE MATERIAIS**

**DESENVOLVIMENTO DE UMA MASSA CERÂMICA PARA
PRODUÇÃO DE PEÇAS ESPECIAIS ESMALTADAS PARA
REVESTIMENTO ATRAVÉS DO MÉTODO DE COLAGEM**

JORGE COLLA JUNIOR

FLORIANÓPOLIS, AGOSTO DE 2004

**DESENVOLVIMENTO DE UMA MASSA CERÂMICA PARA
PRODUÇÃO DE PEÇAS ESPECIAIS ESMALTADAS PARA
REVESTIMENTO ATRAVÉS DO MÉTODO DE COLAGEM**

Jorge Colla Junior

Dissertação submetida à Universidade Federal de Santa Catarina para
obtenção do grau de mestre em Ciências e Engenharia de Materiais.

Prof. Dr. Humberto Gracher Riella
Orientador

Prof. Dr. Alexandre Lago
Coordenador de Curso

BANCA EXAMINADORA:

Prof. Ph.D. Nivaldo Kuhnen

Prof. D. Rer.Nat. Humberto Jorge José

Prof. Dr. Elídio Angioletto

Dedico ao meu Pai (in memoriam)

Agradeço

Ao meu Orientador, Prof Dr. Humberto Gracher Riella, pela sugestão do tema da dissertação de mestrado, pelos ensinamentos repassados e pelo apoio prestado.

Ao Capes pela concessão de bolsa.

À minha família, em especial à minha mãe, meu irmão e minha nona.

A todos os meus colegas do LabMac, em especial à Fernanda Chechinatto e Cléber Zavarine, pela amizade e pelo auxílio nos ensaios em laboratório.

“A mente que se abre a uma nova idéia
jamais volta ao seu tamanho original”.

(Albert Einstein)

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	viii
LISTA DE SÍMBOLOS.....	x
LISTA DE TABELAS.....	xii
RESUMO.....	xiii
ABSTRACT.....	xiv
CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO.....	01
1.1 Estado da Arte.....	03
1.2 Objetivos.....	04
CAPÍTULO 2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	06
2.1 Conformação de Peças Cerâmicas por Colagem.....	06
2.1.1 Moldagem.....	10
2.1.1.1 Moldes de Gesso.....	13
2.1.1.2 Barbotina para Colagem.....	16
2.1.2.1 Plasticidade.....	17
2.1.2.2 Floculação.....	17
2.1.2.3 Ligantes.....	18
2.1.2.4 Propriedades das Barbotinas para Colagem.....	18
2.1.3 Conceitos Básicos de Reologia.....	19
2.1.3.1 O conceito de Viscosidade.....	20
2.1.3.2 Comportamento Reológico de Suspensões.....	21
2.1.3.3 Propriedades Coloidais do Sistema Argila-Água.....	25
2.1.3.4 Mecanismos de Estabilização de Suspensões.....	26
2.1.4 Tratamento Térmico.....	27
2.1.4.1 Secagem.....	27
2.1.4.2 Queima.....	30
2.1.5 Decoração: Esmaltação e Pintura.....	33
CAPÍTULO 3 – PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	35

3.1 Técnicas e Equipamentos.....	38
3.1.1 Estudos dos Parâmetros da Barbotina.....	38
3.1.1.1 Determinação do Teor de Sólidos.....	40
3.1.1.2 Determinação da Densidade.....	40
3.1.1.3 Tempo de Escoamento.....	41
3.1.2 Ensaios de Secagem.....	41
3.1.2.1 Determinação da Umidade Residual das Peças x Tempo de Colagem.....	42
3.1.2.2 Quantidade de Água Retirada das Peças.....	42
3.1.2.3 Influência de Aditivos na Secagem.....	43
3.1.2.4 Evolução da Umidade na Peça Durante a Colagem.....	43
3.1.3 Análise Mineralógica.....	44
3.1.4 Análise Química.....	44
3.1.5 Identificação das fases.....	44
3.1.6 ATG e ATD.....	45
3.1.7 Análise Térmica Dilatométrica.....	45
3.1.8 Retração Linear.....	46
3.1.9 Absorção de água.....	46
3.1.10 Expansão por Umidade (E.P. U) – Resistência a Gretagem.....	47
CAPÍTULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	48
4.1 Característica Química das Matérias Primas.....	48
4.2 Análise Química da Barbotina A por Fluorescência de Raios-X.....	51
4.3 Composição Mineralógica da Barbotina A.....	51
4.4 Análise Termogravimétrica da Barbotina A.....	52
4.5 Análise Dilatométrica da Barbotina A.....	53
4.6 Estudo da Barbotina.....	54
4.7 Estudo da Secagem.....	56
4.8 Ciclo de Queima.....	60
4.9 Parâmetros da Peça Queimada.....	60
CAPÍTULO 5 – CONCLUSÕES E SUGESTÕES.....	77
CAPÍTULO 6 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	79
ANEXOS.....	82

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Fluxograma do Processamento de Peças cerâmicas Especiais por Colagem

Figura 2 - Peças Obtida por Colagem

Figura 3 - Espessura da torta x Tempo de filtração

Figura 4 - Etapa de Moldagem do processo de Colagem

Figura 5 - Ilustração dos Mecanismos de Estabilização das Suspensões

Figura 6 - Fluxograma de um processo produtivo de Cerâmica por colagem com barbotina

Figura 7 - Funil e Molde de Gesso Utilizado para os Ensaios

Figura 8 – Análise Mineralógica por Difração de Raio X.

Figura 9 - Análise Termogravimétrica

Figura 10 - Análise Dilatométrica

Figura 11 - Evolução da Umidade no Interior das Peças Durante a Moldagem

Figura 12 - Gráfico da Água Absorvida da Barbotina Durante a Moldagem

Figura 13 - Gráfico do Efeito dos Aditivos na Secagem das Peças

Figura 14 - Gráfico da Evolução da Umidade Residual x Tempo de Moldagem

Figura 15 - Micrografia da Peça verde: (a) próximo ao molde; (b) Centro da peça

Figura 16 - Gráfico do Ciclo de Queima

Figura 17 - Suporte Cerâmico após queima a 1100° C

Figura 18 - Suporte Cerâmico após queima a 1100° C

Figura 19 - Peça Cerâmica esmaltada com branco fosco

Figura 20 - Peça Cerâmica esmaltada com branco brilhante

Figura 21 - Peça de formato especial queimada a 1140° C

Figura 22 - Peça de formato especial queimada a 1100° C

Figura 23 - Peça cerâmica obtida por colagem, ambiente banheiro.

Figura 24 - Peça cerâmica obtida por colagem, ambiente cozinha.

Figura 25 - Peça cerâmica esmaltada, puxador de armário.

Figura 26 - Espelhos cerâmicos de interruptor e tomadas elétricas

Figura 27 - Peça cerâmica tipo pedra com relevos

Figura 28 - Peça cerâmica com acabamento de vidro de Borossilicato e pigmento azul

Figura 29 - Peça cerâmica para ambientes diversos

LISTA DE SÍMBOLOS

L – Espessura da Parede Formada

J – Volume da Peça / Volume do Líquido Removido

Δp – Sucção do Molde

R_c – $1 / K_p$

K_p - Permeabilidade da Massa (%)

t – Tempo

P – Pressão Diferencial do Sistema

η – Viscosidade da Suspensão

η_{ap} – Viscosidade Aparente

η_R – Viscosidade Relativa

τ - Tensão Aplicada

γ - Deformação (Cisalhamento)

γ' – Taxa de Deformação (Taxa de Cisalhamento)

α - Coeficiente de Dilatação Térmica Linear (cdtl)

ρ - Densidade

v –Volume de Barbotina

m – Massa da Barbotina

ms - Massa da Peça Seca

mb - Massa de Barbotina no Molde

mu – Massa da Peça Úmida Após Moldagem

qt_a – Quantidade Total de Água na Peça

qt_{a2} – Quantidade de Água Restante na Peça

sl – % de Sólidos

ΔL – Variação de Comprimento do Corpo de Prova em um Determinado intervalo de Temperatura

ΔT – Intervalo de Temperatura

l₀ – Comprimento Inicial do Corpo de Prova no Início de um Determinado Intervalo de Temperatura

A.A – Absorção de Água

pu – Peso Úmido

ps – Peso Seco

ti – Tamanho inicial antes de queimar

tf – Tamanho final da peça queimada

RL – Retração Linear

Lf – Tamanho final

Li – Tamanho inicial

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Pressões e Taxas de Cisalhamento

Tabela 2 - Características na conformação e pós-secagem

Tabela 3 - Formulação Inicial (Barbotina A)

Tabela 4 - Parâmetros da Barbotina A

Tabela 5 – Parâmetros da Barbotina B

Tabela 6 – Parâmetros da Barbotina C

Tabela 7 – Composição Química em Óxidos das Matérias Primas Utilizadas

Tabela 8 – Fases Cristalinas das Matérias Primas

Tabela 9 – Composição Inicial da Barbotina A

Tabela 10 – Análise Química da Barbotina A

Tabela 11 – Parâmetros do Suporte Cerâmico

Tabela 12 – Expansão por Umidade

Tabela 13 - Formulação readequada

Tabela 14 - Parâmetros finais da Peça Queimada e Esmaltada

RESUMO

A colagem é um processo utilizado para formação de peças cerâmicas com formas complexas. Este método originado entre os anos de 1700 a 1740 vem emergindo como uma das principais técnicas utilizadas na indústria cerâmica, tanto para produção de peças tradicionais como para o desenvolvimento da cerâmica avançada. Uma de suas principais características é a capacidade de obtenção de peças com formato complexo e homogeneidade na sua microestrutura. O processo envolve basicamente uma suspensão de matérias primas cerâmicas na forma de pó em meio líquido e um molde poroso. A suspensão conhecida como barbotina, é inserida no molde que removerá o líquido através da ação de seus capilares conferindo o formato da cavidade do molde à peça. O mercado cerâmico de peças especiais para revestimento de parede vem crescendo desde 2000. Enquanto o metro quadrado de um azulejo comum é cotado, em média, à R\$ 10.00, o preço para peças especiais decoradas à mão custa no mínimo, R\$ 70.00 / m². As peças especiais para este nicho de mercado são conformadas, quase que na sua totalidade, por prensagem, método que não consegue produzir peças em formas e relevos muito complexos. Neste estudo desenvolveu-se uma massa cerâmica para a obtenção de peças especiais esmaltadas pelo método de colagem. Para a barbotina foram estudados entre outros, o tempo ideal de moldagem, a distribuição de umidade no interior da peça crua e a influência de aditivos na secagem. Foram realizadas análises químicas, mineralógicas, termogravimétricas e dilatométrica, bem como estudados os parâmetros de queima da peça cerâmica.

Palavras chaves: colagem, peças especiais, argila, parâmetros de queima, umidade, molde.

ABSTRACT

Slip Casting as a forming process for clay wares was originated between the years 1700 and 1740, when it appeared as one of the main techniques in ceramic industries applied in traditional products as well as in advanced ceramic. Some of its main characteristics are the capacity to obtain complex shaped bodies and the microstructural homogeneity. This process basically involves ceramic raw materials suspension in aqueous way and a porous mold. This suspension known as slurry is introduced into the mould that removes the liquid through its capillarity action and shapes the clay body according to its inner cavity format. The Brazilian market for special ceramic tiles has developed since 2000. While regular ceramic tiles cost about R\$ 10.00/m², the price for special ceramic tiles manually decorated costs at least R\$ 70.00 / m². Nowadays, ceramic presses produce special ceramic tiles. This method cannot produce parts which are excessively raised and with abnormal shapes. This work developed a ware body formulation to obtain special enameled ceramic tiles using slip casting method. The ideal molding time to slurry, the inner humidity distribution in crude and the additive influence to drying were studied. Chemical, mineralogical, thermal gravimetric and dilatometrical analysis were carried out. Burning parameters to ware body were appraised too.

Key words: slip casting, tiles, slurry, burning parameters, humidity, mould).

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

O vocábulo cerâmica provém da palavra grega “Keramos”, que significa coisa queimada. Foi introduzido nas línguas modernas em 1768 pelo arqueólogo Passeri e designa todos os produtos elaborados a base de terras argilosas cozidas. A cerâmica é praticamente tão antiga quanto à descoberta do fogo. Considera-se que foi por volta de 15.000 anos atrás, que o homem primitivo inventou a cerâmica e a moldou para servir como utensílios domésticos, crua primeiramente e queimada após seis mil anos.

Predominam ao longo da história, e até o final do século XIX, métodos artesanais para obtenção dos mais variados objetos cerâmicos. Tais objetos, muitos confeccionados com excelente qualidade, tiveram utilização doméstica, decorativa e industrial.

A facilidade em deixar-se moldar a úmido, de conservar a forma adquirida, aliada à abundância deste material, seu baixo custo e a grande resistência adquirida após a queima, fizeram da argila, a matéria básica da indústria cerâmica.

Acompanhando a revolução industrial, a cerâmica começou a ser produzida em massa, e hoje se encontra num período avançado, tendo como centros de excelência a Itália e a Espanha. O Brasil está entre os grandes produtores, sendo a maior parte de sua produção absorvida pelo mercado interno.

A ciência dos materiais, que estuda a estrutura e a composição dos materiais, em muito contribuiu para o aprimoramento da indústria cerâmica, permitindo nos dias de hoje, a antecipação à prática, calculando reações e obtendo

produtos praticamente dentro de um padrão pré-estabelecido. Em função deste alto desenvolvimento alcançado pela indústria cerâmica, os equipamentos têm experimentado evoluções significativas tanto no que se refere à sua forma de funcionamento, seu design e principalmente quanto a seu controle e monitoramento, realizado hoje por computadores através de modernos controladores.

No entanto, existem peças de formatos mais complexos que são difíceis de obter em alguns processos e impossíveis em outros. Esta é a principal vantagem da colagem,

além da homogeneidade na sua microestrutura, apresenta ainda vantagens econômicas, em se tratando de produções limitadas [Van Vlack, 1973 e Moreno, 2000]. Devido às suas características, o processo possui diversas utilizações na área cerâmica que vão desde a fabricação de louças de cozinha e sanitárias até peças mais complexas como ossos artificiais utilizados em implantes e componentes de motores de combustão interna. Possui também aplicações para se fabricar produtos com matérias primas não-plásticas, como tubos de maçarico com alto teor de alumina e tubos para pares termoeletrônicos (Van Vlack, 1973)

Na cerâmica de revestimento, consideramos os processos de obtenção de peças especiais, a seguir, tendo como base a sua técnica de fabricação:

- Extrusão;
- Prensagem a seco;
- Colagem.

Através da colagem é possível produzir na área de peças especiais:

- Listel com relevo particular;
- Painel em grande tamanho;
- Formas em relevo particular;
- Lesteis e peças em resina.

O processo de colagem envolve praticamente uma suspensão de matérias primas na forma de pó em um meio líquido e um molde poroso, normalmente de gesso. A suspensão, conhecida como barbotina, é inserida no molde que removerá o líquido do pó através da ação de seus capilares, conferindo a forma da cavidade do molde à peça (Schilling, 1991).

O controle das propriedades reológicas da barbotina é de fundamental importância para obtermos um produto com homogeneidade no empacotamento das partículas, o que é essencial, juntamente com uma composição química adequada, para um bom comportamento na sinterização e propriedades finais do material. Sabe-se que os principais fatores conhecidos para este controle são:

- Forças entre partículas (Lange, 1989 e Tari, 1999);
- Distribuição de partículas (Furnas, 1928 e Taruta, 1996);
- Forma e densidade (Taruta, 1996 e Valemakanni, 1991);
- Quantidade de sólidos (Valemakanni, 1991 e Tari, 1998).

Os mesmos fatores bem como a força motriz (ΔP) para o processo de deposição das partículas no molde também determinam a homogeneidade e densidade do empacotamento de partículas em corpos verdes.

Como parte inicial deste estudo foram realizados ensaios de secagem pela técnica de colagem, variando-se algumas propriedades reológicas de uma barbotina empregada atualmente por uma indústria na produção de peças especiais por colagem.

A caracterização química da barbotina através de fluorescência de raios-x, também foram fatores abordados no trabalho.

1.1 Estado da arte

A colagem é um processo de formação utilizado originalmente em materiais cerâmicos entre os anos de 1700 e 1740 (RAMACHANDRA, 1999). Desde então

vem emergindo como uma das principais técnicas utilizadas na indústria cerâmica, tanto na produção de produtos tradicionais como para o desenvolvimento de cerâmica avançada [Smith, 1996 e Suzuki, 1996]. Entre os processos coloidais de formação, a colagem é a mais usada para muitos tipos de pós cerâmicos devido à alta confiabilidade do processo e sua simplicidade (CAMERUCCI, 1998).

O mercado de peças especiais decoradas artesanalmente para revestimento de interiores vem crescendo acima das expectativas, por oferecer um diferencial àqueles que procuram personalizar seus projetos. A cerâmica Eliane no final de 2001 esperava obter um faturamento adicional da ordem de R\$ 2 milhões por conta de peças especiais.

Outra área significativa é a cerâmica artística (decorativa e utilitária), que agrega cerca de 200 micros e pequenas empresas, concentradas em Porto Ferreira e Pedreira no estado de São Paulo, e Campo Largo no Paraná. Ressalta-se que neste segmento, podem-se desenvolver nichos de mercado como é o caso da caneca de chope, com a produção de mais de 1,8 milhões de peças para exportação, com faturamento de U\$ 14 milhões (MOTTA, 2001).

1.2 Objetivos

1.2.1 Objetivo Principal

Desenvolver uma massa cerâmica para o processo de conformação de peças monoporosas esmaltadas, sem uso de engobe, através do método de colagem com níveis mínimos de defeitos.

1.2.2 Objetivos Secundários

- Estudar os efeitos da granulometria e composição da massa cerâmica sobre as taxas de densificação, propriedades reológicas da barbotina e taxa de densificação durante a queima.
- Estudar os parâmetros de queima sobre o coeficiente de dilatação linear com o intuito de utilizar esmaltes transparentes, de elevado coeficiente de dilatação sem a utilização de engobes.

CAPÍTULO 2

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Conformação de peças cerâmicas por colagem

A seleção das matérias primas é a etapa inicial. Grande parte do material utilizado na indústria cerâmica tradicional é natural, encontrando-se em depósitos espalhados na crosta terrestre. Após a mineração, devem ser beneficiados, isto é, desagregados ou moídos, classificados de acordo com a granulometria e muitas vezes também purificados. O processo de fabricação propriamente dito tem início somente após essas operações. Estas matérias primas devem apresentar um equilíbrio entre materiais plásticos e não plásticos a ponto de proporcionar à massa características adequadas, tanto para a fase de colagem, quanto para a queima das peças. Em seqüência, conforme a figura 1 é feita a pesagem das matérias primas para, posteriormente efetuar sua moagem.

A moagem é feita geralmente a úmido em moinho de bolas, e é através desta que se obtém a barbotina. A duração da moagem deve ser tal que a barbotina alcance uma granulometria característica de suspensão. Sabe-se que o tamanho das partículas exerce uma influência determinante nas propriedades e comportamento dos materiais ao longo do processo de fabricação, como por exemplo: no comportamento reológico da barbotina, na conformação, na queima e nas características finais do produto (RIBEIRO, 2001).

Os aditivos geralmente são misturados nos moinhos para garantir uma melhor atuação, sendo o defloculante o principal, devido à sua característica de

individualizar as partículas, ou seja, de não permitir a sua aglomeração dificultando a decantação. Permite assim, que se trabalhe com teores reduzidos de água ou com uma maior concentração de sólidos (em torno de 70%), reduzindo o tempo de moagem.

O processo de moagem é seguido de um armazenamento da barbotina, com uma baixa agitação mecânica para manter sua homogeneização e retirar eventuais bolhas de ar de seu interior que interferem de forma negativa no processo.

Para obter-se uma peça cerâmica pelo processo de colagem, esta suspensão deve ser vertida em um molde poroso (geralmente utiliza-se gesso) onde permanece por um período de tempo até que a água contida na suspensão seja absorvida pelo molde. Enquanto isto, as partículas sólidas vão se acomodando na superfície do molde, formando a parede da peça.

Com a suspensão no molde, inicia-se um processo movido por diferencial de pressão que provoca a difusão da água através dos sólidos. Este diferencial de pressão, na colagem, é devido às ações capilares no molde (VAN VLACK, 1973).

Mais recentemente tem se difundido a colagem sob pressão em moldes de resina polimérica porosa.

Com a drenagem da água para o interior do molde, as partículas do pó cerâmico depositam-se na parede do molde formando a peça a verde (crua). À medida que a água continua saindo da peça para o molde, acontece uma grande retração à verde no volume da peça formada, o que facilita na maioria das vezes sua retirada do molde, evitando assim, um procedimento adicional. Dá-se aí o início da secagem, que pode ser continuada fora do molde a temperatura ambiente ou dentro do molde em estufa. Após a secagem a peça é queimada.

Na queima, as peças levadas ao forno, são submetidas a altas temperaturas e as partículas que a constituem sofrem sinterização, aumentando significativamente sua resistência mecânica. O controle desta etapa é também importante, pois é onde se verifica a decomposição dos aditivos acrescentados a barbotina e sua posterior eliminação sob a forma de gases. Sendo essa uma das finalidades da aplicação de uma primeira queima antes da decoração.

A decoração das peças é a etapa do processo onde se adiciona uma camada de esmalte sobre as peças, juntamente com corantes e pinturas que proporcionam uma melhor estética ao produto final. Com as peças decoradas, segue-se para etapa seguinte, onde será feita uma segunda queima do material, com intuito de fixar as tintas e o esmalte sobre a peça e realçar suas características através do tratamento térmico, formando uma camada vítrea.

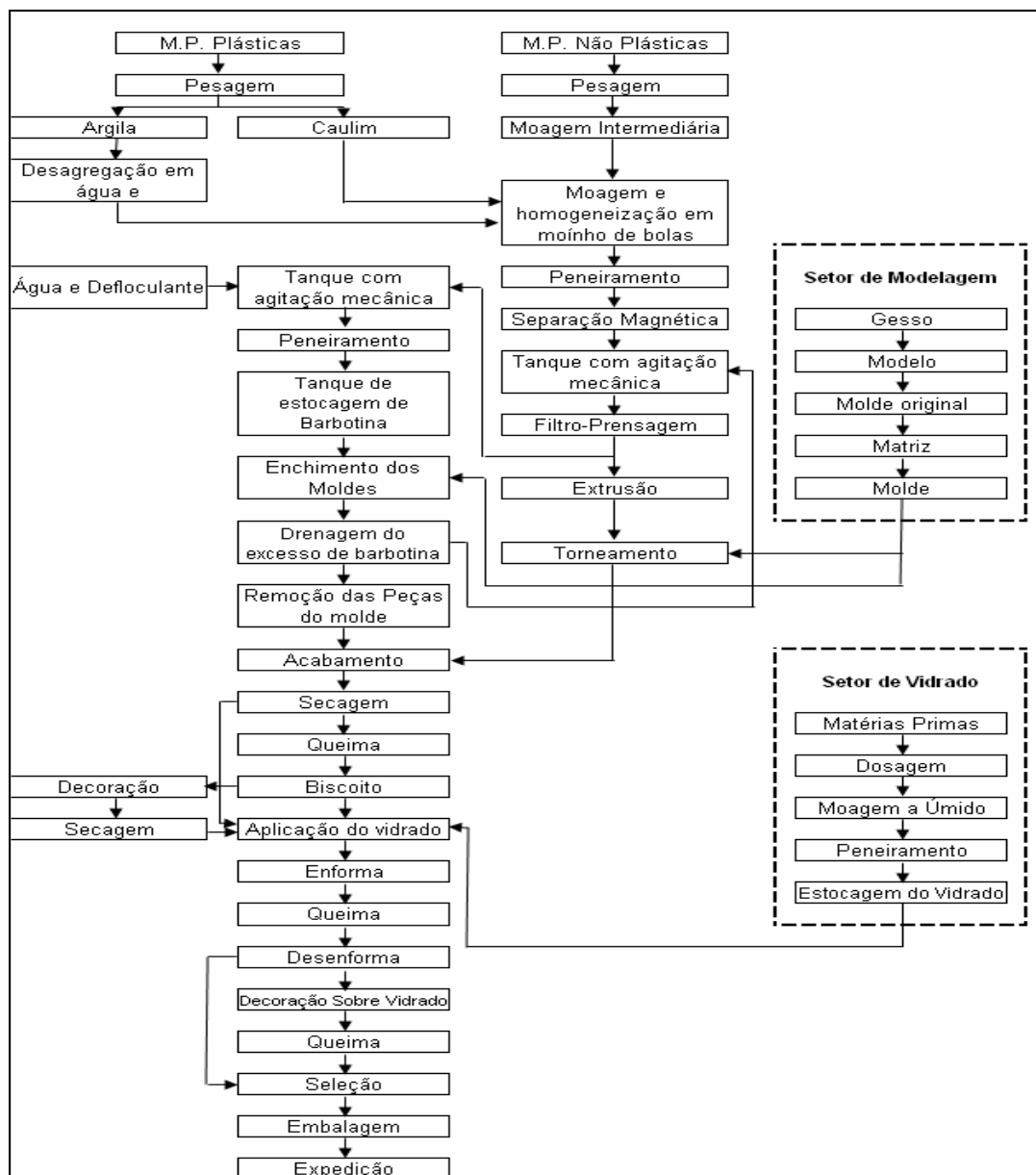


Figura 1 – Fluxograma do Processamento de Peças Cerâmicas Especiais por Colagem (Boeing, 2003).

As peças já formadas (figura 2) serão classificadas e embaladas para sua posterior comercialização.



Figura 2–Peças obtidas por colagem [retirada no Laboratório de Materiais e Corrosão].

No processo de colagem existem algumas variáveis intimamente ligadas entre si e das quais depende grande parte de sua eficiência como: Porosidade do molde, formulação, viscosidade e densidade da barbotina, aditivos presentes, taxa de drenagem e de queima.

A seguir, apresentamos as etapas principais do processo:

2.1.1 Moldagem

O processo de colagem da barbotina, como já citado, tem como principal particularidade o vazamento de uma suspensão cerâmica em um molde poroso. Após o preenchimento total do molde com barbotina inicia-se o processo de secagem ou drenagem da barbotina. O mecanismo do processo é o mesmo da filtragem. Na figura 3 apresenta-se a ilustração da etapa de moldagem no processo de colagem.

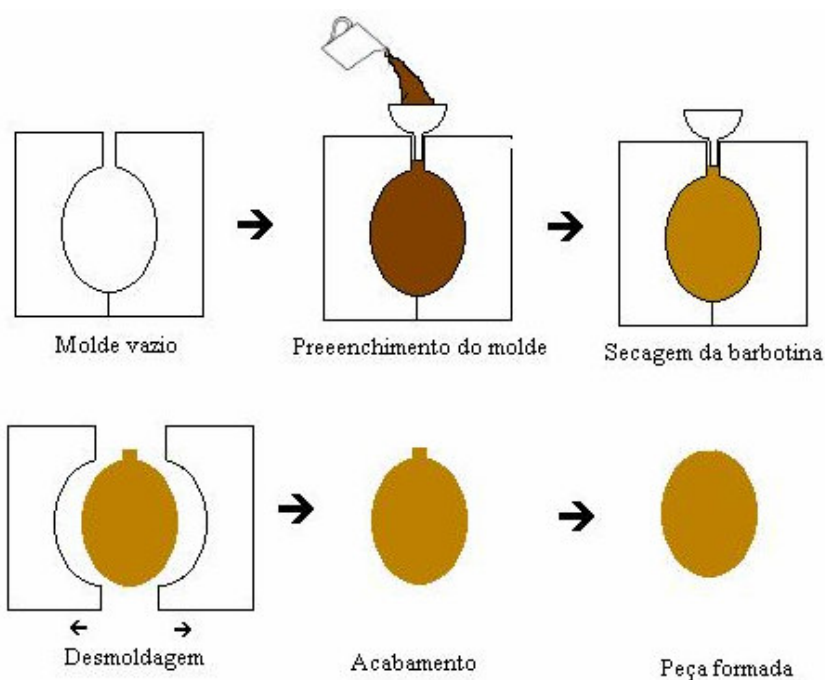


Figura 3 – Ilustração da etapa de moldagem do processo de colagem

Durante a colagem a água flui por diferença de pressão para o molde de gesso, depositando as partículas sólidas da suspensão na sua superfície, formando assim uma parede com o formato interno do molde. A absorção da água pelo molde e a formação da parede prosseguirão enquanto houver barbotina no molde, mas tornar-se-ão mais lentas à medida que a parede ficar mais espessa. Para se obter

uma peça cerâmica oca, despeja-se o excesso de barbotina assim que a parede atingir a espessura desejada.

O crescimento da parede é influenciado pela direção do fluxo de água e pela velocidade desse fluxo. De acordo com a lei de Darcy, o fluxo de água pode ser controlado, mudando-se a permeabilidade e a pressão de sucção do molde de gesso (BANNO, 2001).

Na medida em que a água flui para o interior do molde, ocorre simultaneamente, uma retração no volume da peça (de acordo com a plasticidade da barbotina) que permite com que ela seja retirada do molde com facilidade, ou seja, quando desidratada convenientemente dentro do molde, a peça se contrai. A extração da peça (biscoito) é feita a partir do momento em que ela, já formada, possua um determinado percentual de umidade que permita sua desmoldagem e manuseio.

A taxa de colagem na parede do molde diminui com o tempo já que a própria parede formada atuará como obstáculo para a passagem da água (figura 4).

A espessura da parede depende de alguns fatores além do tempo, como demonstrado nas equações abaixo:

$$L = \sqrt{\frac{2 \cdot J \cdot \Delta p \cdot t}{\eta \cdot R_c}} \quad [\text{Van Vlack, 1973}]$$

$$L^2 \sim \underline{\Delta P} \cdot t \quad [\text{Zhang, 2001}]$$

Onde:

L =Espessura da Parede formada;

J =Volume da peça / Volume do líquido removido;

Δp =Sucção do Molde;

$R_c = 1 / K_p$;

K_p = Permeabilidade da massa (%);

t = tempo;

η = Viscosidade da Suspensão;

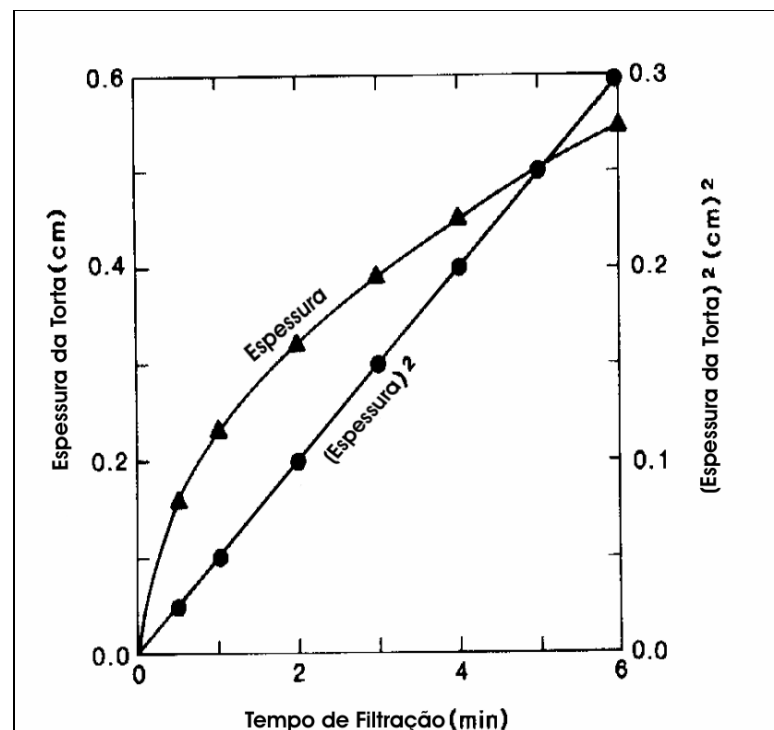


Figura 4 - espessura da torta x Tempo de filtração (VAN VLACK, 1973).

O tempo de colagem pode ser diminuído com a utilização de métodos derivados como aplicação de pressão sobre a barbotina ou vácuo sobre o molde (REED, 1992).

Na tabela 1, a seguir, encontramos um comparativo das pressões realizadas no processo de conformação da peça e também das taxas de cisalhamento.

Tabela 1 – Pressões e Taxas de Cisalhamento na conformação (REED, 1995)

Pressões e Taxas de Cisalhamento			
Processo	Variante	Pressão (Mpa)	Taxa de Cisalhamento(1/S)
Prensagem	Rolos/Isostática	> 150	
	Axial	< 100	
Conformação Plástica	Injeção	Varia	10 a 10000
	Extrusão	> 40	10 a 10000
Colagem de Barbotina	Sucção no Molde	< 0,2	< 10
	Sob Pressão	< 10	<100
	Vácuo no Molde	< 0,7	<10
Colagem	Gel	< 0,1	< 10
	Folha	< 0,1	10 a 2000

2.1.1.1 - Moldes de Gesso

Existem muitos materiais em potencial para a fabricação de moldes, mas o gesso (“Plaster of Paris”) é universalmente utilizado (VAN VLACK, 1973). Os moldes de gesso são amplamente utilizados para colagem devido a sua grande porosidade e sua capacidade de absorção de água da barbotina que não se encontra em outros materiais (RAVENTÓS, 1997). A estrutura porosa deste tipo de molde, fornece uma faixa de pressão de sucção de 0,1 a 0,2 Mpa (1-2 Atm) (ZHANG, 2001).

Outros fatores são também importantes:

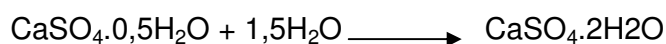
- Custo relativamente baixo;
- Técnicas simples para produzir moldes a partir de modelos padrões;
- O fato de sua porosidade poder ser controlada;
- O fato de que pode ser secado e reutilizado; (VAN VLACK, 1973).

E ainda:

- Molde estável físico e quimicamente;
- Detalhes finos podem ser reproduzidos (SANTOS, 1983).

Já em moldes para colagem por pressão a função da porosidade é distinta: A elevada pressão obriga a circular a água, o que faz o desgaste ser brutal para um molde de gesso, e obriga a modificar substancialmente sua porosidade e resistência e, em consequência, sua composição (RAVENTÓS, 1997).

O molde de gesso é obtido a partir da seguinte reação:



Quando o gesso hemidratado é misturado com água, existe uma dissolução parcial em água e começa uma cristalização em Gipsita, levando a uma massa branca dura e porosa, com expansão e desprendimento de certa quantidade de calor.

O principal parâmetro a ser observado na colagem normal em relação ao gesso é a porosidade do molde, que pode ser interpretado pela relação água/CaSO₄ empregada na fabricação. Quanto maior esta relação, maior será a porosidade e conseqüentemente, maior a absorção (SANTOS, 1983). Deve-se então tomar o cuidado para que não se tenha um molde excessivamente poroso, o que causaria um rápido encharcamento do mesmo, fazendo com que aparecessem trincas em grande quantidade na peça, tornando-a muito frágil (NORTON, 1973). A incorporação do gesso deve ser feito na água em agitação a fim de se conseguir a hidratação total da massa, o que é indispensável, mormente nos casos das relações gesso/água acima de 1,60 (RAVENTÓS, 1997). Não se deve usar mais de 80% de água na mistura sob pena de ter uma peça de gesso muito porosa após pega, higroscópica, permeável e muito pouco resistente mecanicamente. Outros fatores são importantes para a utilização do gesso na indústria cerâmica: Características da água, (mecanismo de pega), tipo do gesso, modo de agitação, incorporação de fibras e secagem (RAVENTÓS, 1997).

O gesso é obtido a partir da calcinação da Gipsita, mas segundo a temperatura em que foi obtido muda suas características:

- Entre 130 – 160°C: Gesso hemidrato: Com solubilidade em água (9g/L) maior que o da gipsita (2g/L);
- Entre 170 – 250°C: Anidrita solúvel (Anidrita Gama): Ávida de água e com pega rápida em presença da mesma;
- Entre 400 – 600°C: Anidrita insolúvel (Anidrita Beta): Não tem pega em água (Gesso calcinado até a morte)
- Entre 900 – 1200°C: Gesso Hidráulico: Pega muito lenta. (SANTOS, 1983).

Segundo SANTOS, 1983, os seguintes requisitos são desejáveis em um gesso para colagem:

- a) Que possua consistência baixa para que a pasta “gesso + água” para fabricar os moldes com as maiores densidades, possa ser facilmente misturadas e vertidas sem buracos e perda de detalhes;
- b) Possuir um coeficiente de dilatação, durante e após a pega, pequeno porém uniforme, de forma que o molde fabricado se destaque facilmente da matriz, sem deformações e mantendo precisamente as dimensões projetadas;
- c) A pasta de “gesso + água” deve possuir um período de fluidez, longo e uniforme, para permitir que possam ser feitos numerosos moldes em diferentes matrizes, sem pressa.
- d) O gesso deve possuir uniformidade em suas propriedades nos diferentes lotes ou partidas;
- e) Deve possuir capacidade de produzir moldes que sofram pequena abrasão e desgaste e esse desgaste deve ser uniforme na superfície do molde.

2.1.2 Barbotina para colagem:

Essas suspensões devem conter vários atributos. A viscosidade da suspensão deve possuir valores adequados para que as partículas não se depositem muito rapidamente sob o efeito da gravidade e/ou sucção do molde, mas sim se mantenham em suspensão para que não ocorram segregações geradoras de desomogeneidades na densidade das peças (TSETSEKOU, 2001).

Utilizar-se um alto teor de sólidos também é conveniente tanto para alcançarmos altas taxas de colagem como para uma redução na energia utilizada para uma secagem adicional do material ocorrendo também um aumento na durabilidade dos moldes já que a quantidade de água retirada é menor [SCHILING, 1991 e LANGE, 1989]. A concentração dos sólidos atua diretamente no caminho livre médio entre as partículas de uma suspensão coloidal. À medida que a concentração aumenta, diminui a distância média entre as partículas da dispersão facilitando a sua floculação.

As operações de colagem demandam certas propriedades aparentemente contraditórias da barbotina, após a moldagem:

- -Resistência da peça não queimada (à verde) que satisfaça as exigências de transporte e manuseio;
- -Suficiente plasticidade para permitir fácil desmoldagem e acabamento adequado.

Para alcançarem-se corpos com alta densidade à verde, deve-se controlar a distribuição e o tamanho das partículas sendo que estes também têm influência na viscosidade da suspensão devido à interação das forças entre partículas, chamadas de forças de Van der Waals. Quanto menores forem as partículas, maior será a sua interação. Partículas muito finas tendem a aumentar a viscosidade e tem maior tendência a formarem aglomerados. Utilizando-se uma suspensão bi modal, pode-se obter um melhor empacotamento entre as partículas e conseqüentemente maior densidade a verde.

Uma das formas de controlar a ação destas forças de Van Der Waals é a utilização de aditivos que interferem na intensidade destas forças provocando alterações na reologia da suspensão. Destes aditivos os que mais se destacam são defloculantes, plastificantes e os ligantes.

Para entender a importância destes aditivos em uma barbotina é necessário antes conhecer o significado da plasticidade e da floculação nas argilas.

2.1.2.1 Plasticidade

É a capacidade que um sistema possui de se deformar pela aplicação de uma força e de manter essa deformação quando a força aplicada é retirada (GINÉS, 1997 e SANTOS, 1989). Sendo assim, o papel do plastificante é conferir ou aumentar a plasticidade de uma barbotina e posteriormente da peça a cru.

A determinação da plasticidade se revelou um complemento fundamental da análise química, sendo inclusive um substituto válido, bastando às vezes a determinação dos limites de Atterberg, para descartar uma matéria prima ou definirla como apropriada para resolver um problema. Os limites de Atterberg têm a vantagem de serem facilmente determináveis e a informação que proporcionam, ainda que não específica, é muito útil, no sentido de que resume o resultado de uma grande quantidade de variáveis interessantes, como a granulometria e a forma das partículas, o conteúdo de minerais argilosos qualitativa e quantitativamente, o conteúdo de matéria orgânica, etc. (SANDOVAL, 1991).

2.1.2.2 Floculação

Na floculação, as partículas de uma suspensão se unem devido às forças de atração (coagulação) comuns entre elas (forças de Van Der Waals) e posteriormente sedimentam-se. O papel do defloculante é então, o de estabilizar a suspensão, impedindo esta coagulação entre partículas e posterior decantação.

Sendo assim, em uma suspensão defloculada, não há evidências de qualquer força atrativa (NORTON, 1973).

Existem várias razões porque se fazer a defloculação de uma argila para colagem. A mais importante é o fato de uma camada firme de argila ser formada no gesso, com uma gradação súbita em barbotina líquida. Uma outra razão para a defloculação é reduzir o teor de água na camada “colada”. Também barbotinas defloculadas apresentam pouca tendência para sedimentar, de forma que pode ser obtida uma parede de espessura uniforme do topo ao fundo da peça colada (NORTON, 1973).

2.1.2.3 Ligantes

Os ligantes são adicionados a barbotina para se obter uma peça crua com resistência mecânica à verde suficiente para permitir sua manipulação e armazenagem. O ligante forma pontes orgânicas entre as partículas que resultam numa adesão forte depois da evaporação da água. Deve auxiliar a estabilização, atuar como lubrificante entre as partículas, se decompor a baixas temperaturas sem deixar resíduos, e ser efetivo a baixas concentrações (abaixo de 10% em massa). Este aditivo é mais usado para a colagem de folhas cerâmicas. Há muitos tipos de substâncias, naturais ou sintéticas, usadas como ligantes na colagem. Em geral, em barbotinas aquosas são usados ligantes derivados da celulose, como metilcelulose (MC), hidroxietilcelulose (HEC) e carboxi-metilcelulose (CMC), ou ainda ligantes do tipo vinil, como polivinilálcool (PVA) ou polivinilacetato (PVAc).

2.1.2.4 Propriedades das Barbotinas Para Colagem

As propriedades desejáveis das barbotinas para colagem, muitas das quais podem ser medidas quantitativamente para se ter um quadro panorâmico, são as enumeradas a seguir:

- Viscosidade suficientemente baixa para poder ser vertida com facilidade em um molde
- Baixa velocidade de sedimentação quando em repouso;
- Habilidade para drenar uniformemente (no molde de gesso);
- Dar peças resistentes em colagens grandes;
- Estabilidade das propriedades quando armazenada;
- Não aderir ao molde;
- Velocidade de colagem adequada para cada operação;
- Baixa retração de colagem após secagem;
- Elevada extensibilidade quando parcialmente seca;
- Alta resistência mecânica na forma úmida e seca após colagem;
- Livre de ar preso;
- Livre de eflorescência;
- Tixotropia e dilatâncias adequadas (NORTON, 1973).

Para que se mantenha uma barbotina para colagem com suas propriedades, o controle reológico é importante, pois a suspensão pode ser afetada por envelhecimento, presença de impurezas, contaminação por deterioração do molde de gesso etc. (MORENO, 2000).

2.1.3 Conceitos básicos de reologia

Conforme indicado pelos radicais de origem grega *rheos* (fluir) e *logos* (estudo), a reologia é a ciência que estuda o fluxo e a deformação dos materiais quando submetidos a uma determinada tensão ou solicitação mecânica externa.

Em sólidos e líquidos perfeitos, onde a deformação independe da direção de aplicação da solicitação mecânica (isotrópicos), a relação entre a tensão aplicada e a deformação resultante é aparentemente simples. No caso dos sólidos elásticos, Hooke propôs, em 1676, que estes materiais deformam-se proporcionalmente a carga aplicada. Newton, por sua vez, definiu o comportamento dos líquidos perfeitos, estabelecendo que sua deformação total é proporcional tanto ao esforço mecânico

(tensão) como também ao tempo durante o qual essa solicitação é aplicada (PANDEOLFELL, 2000).

Apesar do comportamento reológico desses materiais ideais ser bastante simples e bem conhecido, grande parte dos sólidos e fluidos de interesse tecnológico apresentam características reológicas intermediárias de maior complexidade.

Independentemente do grau de complexidade envolvido, o comportamento reológico dos materiais é usualmente descrito através de relações matemáticas entre a tensão aplicada (e sua respectiva deformação ou fluxo). Equações de estado reológico, tornam-se cada vez mais abrangentes e complexas à medida que os comportamentos se desviam da idealidade.

De um modo geral, a reologia, como ciência, aborda o comportamento de fluidos homogêneos, dentre os quais se destacam os líquidos, suspensões de partículas e emulsões; e comportamento dos sólidos, por outro lado, é normalmente abordado nos campos do conhecimento relacionados com a resistência dos materiais (PANDOLFELLI, 2000).

2.1.3.1 O Conceito de Viscosidade

Deve-se a Isaac Newton o primeiro modelamento que possibilitou correlacionar a taxa de deformação de um fluido com a tensão externa ao qual este é submetido. Vale ressaltar que, no caso dos fluidos, não há sentido em correlacionar a tensão aplicada (τ) com um valor absoluto de deformação (γ). Isto porque, quando submetidos a qualquer tensão externa, os fluidos, ao contrário dos sólidos, se deformam continuamente até se defrontarem com alguma barreira física que impeça o escoamento. Esta característica particular dos fluidos se deve à ausência de ligações primárias entre as moléculas (ou átomos) que o compõem. Em virtude disso, a caracterização reológica dos fluidos envolve a determinação, não da deformação absoluta, mas da taxa de deformação do material com o tempo ($\dot{\gamma}$)

De acordo com o Sistema Internacional de Unidades (SI), a tensão de cisalhamento é expressa em $\text{Pa}=\text{N}/\text{m}^2$ e a taxa de cisalhamento em s^{-1} , que define a unidade de viscosidade como sendo Pa.s . Esta unidade de viscosidade foi adotada recentemente em substituição à unidade Poise ($1\text{Poise}=0,1\text{Pa.s}$), que foi largamente utilizada no passado.

A viscosidade pode ser considerada a principal propriedade reológica de um fluido, pois indica sua facilidade de escoar continuamente sob a ação de uma tensão de cisalhamento externa. Quanto menor a viscosidade de um fluido, menor é a tensão necessária para submetê-lo a uma determinada taxa de cisalhamento constante. Do ponto de vista físico, a viscosidade é, de um modo geral, um indicativo da coesão entre as moléculas que constituem as lâminas adjacentes do fluido. Portanto, é de se esperar que as moléculas de fluidos mais viscosos como o mel, por exemplo, sejam mais coesas entre si do que moléculas de fluidos menos viscosos como a água (PANDOLFELLI, 2000).

Todos os fluidos que obedecem à equação estabelecida por Newton são denominados fluidos newtonianos. Este é o caso de suspensões diluídas e de grande parte dos líquidos puros (por exemplo: água, acetona, álcool etc.), para os quais a viscosidade é uma característica intrínseca que depende apenas da temperatura e, de forma menos significativa, da pressão.

No entanto, a maioria dos fluidos utilizados em processos tecnológicos apresenta uma correlação entre a tensão e a taxa de cisalhamento que difere da relação de proporcionalidade encontrada por Newton. A adição de partículas a um líquido puro para a formação de uma suspensão pode afetar significativamente as propriedades reológicas do fluido, desviando-o do comportamento newtoniano (PANDOLFELLI, 2000).

2.1.3.2 Comportamento Reológico de Suspensões

De um modo geral, suspensões são misturas do tipo sólido/líquido formadas por um conjunto de partículas distribuídas de forma relativamente uniforme através de um meio líquido, sem que ocorra dissolução significativa do material particulado em função do tempo. O emprego disseminado desse tipo de suspensão em diversos processos industriais tem justificado a necessidade de se conhecer com maiores detalhes suas características reológicas.

Para compreender o efeito da adição de partículas sobre a viscosidade de um líquido, basta imaginar a presença de um sólido esférico entre as lâminas paralelas de fluido do modelo de Newton. O sólido (ou partícula) introduzido entre os planos externos do modelo atua como uma barreira ao escoamento do líquido ao seu redor, que deixa de se deslocar através de lâminas paralelas e passa a formar linhas de fluxo curvadas que contornam a partícula. Considerando-se que a viscosidade é uma medida da resistência que o fluido oferece ao escoamento, é razoável supor que a dificuldade imposta pelas partículas ao fluxo do líquido ao seu redor aumente a viscosidade do fluido (ou suspensão).

Nos casos em que a concentração de sólidos da suspensão é bastante reduzida ($< 5\%$ volume) e a frequência de colisões entre as partículas é relativamente baixa, a viscosidade da suspensão é normalmente constante em função da taxa (ou tensão) de cisalhamento e a suspensão ainda comporta-se como um fluido newtoniano. Neste caso, os principais fatores que afetam a viscosidade da suspensão são:

- (a) Concentração volumétrica de sólidos;
- (b) Características do meio líquido (viscosidade, densidade, etc).
- (c) Temperatura.

No entanto, à medida que se eleva a concentração de sólidos e as partículas passam a interagir entre si, o comportamento reológico da suspensão se desvia do modelo newtoniano e passa a depender não só dos fatores mencionados acima, como também de uma série de outras variáveis, dentre as quais pode-se destacar:

(d) Características físicas das partículas (distribuição granulométrica, densidade, formato, área superficial específica, rugosidade superficial etc.);

(e) Tipo de interação entre as partículas (por exemplo: repulsão, atração).

O comportamento reológico das suspensões se torna ainda mais complexo quando determinadas moléculas (defloculantes) são adicionadas ao meio líquido para se adsorverem a superfície das partículas, de modo a impedir a formação de aglomerados. Neste caso, as variáveis listadas abaixo também podem influenciar as características da suspensão:

(f) Concentração de moléculas de dispersante no meio líquido;

(g) Peso molecular e conformação espacial da molécula de dispersante;

(h) Espessura da camada de moléculas de dispersante adsorvidas em torno das partículas.

Dependendo das particularidades de cada suspensão e da magnitude da taxa de cisalhamento aplicada, um ou mais destes fatores pode prevalecer e comandar o comportamento reológico do fluido.

Todas essas variáveis podem influenciar a relação entre a tensão e a taxa de cisalhamento de suspensões concentradas, desviando o seu comportamento

daquele previsto por Newton. Em virtude disso, novas equações de estado reológico são necessárias para descrever o comportamento desse tipo de suspensão.

Os tipos de comportamento reológico de suspensões concentradas são usualmente classificados entre (a) aqueles que dependem da taxa (ou tensão) de cisalhamento e (b) aqueles que dependem do tempo de cisalhamento ou de repouso.

As propriedades de fluxo das suspensões são normalmente representadas por curvas de tensão de cisalhamento (τ) em função da taxa de cisalhamento ($\dot{\gamma}$), para o caso de suspensões concentradas que apresentam comportamento reológico dependente da taxa de cisalhamento.

Os fluidos não-newtonianos não apresentam uma relação linear entre a tensão e a taxa de cisalhamento. Portanto, para este tipo de fluido, a definição clássica de viscosidade proposta por Newton não se aplica mais, uma vez que não há uma constante de proporcionalidade entre τ e $\dot{\gamma}$. Neste caso, a viscosidade deixa de ser uma característica intrínseca do fluido e passa a depender da taxa de cisalhamento e dos diversos outros fatores já mencionados.

Em decorrência disso, outras expressões matemáticas são normalmente utilizadas para descrever a viscosidade de fluidos não-newtonianos. Dentre estas expressões, as mais utilizadas são a razão simples ($\tau/\dot{\gamma}$), denominada viscosidade aparente (η_{ap}) e a derivada da curva entre τ e $\dot{\gamma}$ ($d\tau/d\dot{\gamma}$), normalmente conhecida como a "viscosidade diferencial".

Uma maneira de expressar a viscosidade que possibilita comparar suspensões formadas a partir de diferentes tipos de meio líquido é através da viscosidade relativa (η_R) que corresponde à razão entre a viscosidade da suspensão e a viscosidade do meio (η/η_o). Neste caso, a viscosidade da suspensão pode ser representada por qualquer uma das outras definições normalmente empregadas (PANDOLFELLI, 2000).

2.1.3.3 Propriedades Coloidais do Sistema Argila-Água

Pode-se definir uma suspensão coloidal como sendo uma dispersão de uma fase sólida, constituída de partículas com dimensões no intervalo de $1\mu\text{m}$ a 1nm , em um meio líquido contínuo. Dentro do espectro das matérias-primas utilizadas no campo da cerâmica de revestimentos, existe um tipo específico, as argilas, que são constituídas normalmente por cristais com dimensões nunca superiores a $5\mu\text{m}$ e que atingem, em sua grande maioria, as dimensões coloidais.

Os sistemas coloidais cerâmicos são definidos como hidrofóbicos, ou seja, são sistemas bifásicos onde a fase sólida dispersa (argilomineral) é insolúvel no líquido dispersante (água). Desta maneira, nota-se o aparecimento de uma abrupta descontinuidade de fase e de uma interface sólido-líquido bem definida. Outro ponto a ser lembrado é que, devido ao grau de subdivisão de suas partículas, a fase dispersa se caracteriza por uma elevada superfície específica. Com tudo isso, é razoável afirmar que as propriedades de um sistema coloidal são governadas pelos fenômenos que ocorrem na interface sólido-líquido, ou seja, por fenômenos de superfície.

Do ponto de vista termodinâmico, pode-se afirmar que, a princípio, um sistema coloidal hidrofóbico não possui estabilidade. O sólido disperso é insolúvel no líquido dispersante e a separação de fases tende a ser espontânea. Tal espontaneidade deve-se ao fato que, com a redução do grau de subdivisão das partículas da suspensão, reduz-se a energia livre superficial total do sistema. A separação de fases pode ocorrer por coalescência / floculação e/ou precipitação das partículas do sólido disperso.

O enfoque termodinâmico nada diz em relação à cinética do processo de separação de fases. Para o caso de uma suspensão coloidal diluída, como as partículas da suspensão são extremamente pequenas, suas velocidades de sedimentação também serão pequenas (Lei de Stokes). Logo, toda a cinética do processo é controlada pelo fenômeno de coalescimento / floculação. A separação de fases só ocorrerá depois que os aglomerados atingirem um diâmetro para suas partículas acima de $0,1\mu$, ou seja, iniciar-se-á a sedimentação.

A fase sólida forma uma estrutura tridimensional de partículas que retém a fase líquida no seu interior.

As partículas de uma suspensão coloidal possuem um movimento desordenado e incessante denominado "movimento browniano". Este movimento, que é devido à agitação térmica das moléculas do líquido ("mecanismo de autodifusão do líquido"), permite que ocorram colisões entre as partículas dispersas. Sabe-se que a tendência termodinâmica é de que as partículas coalesçam durante as colisões tomando a suspensão instável. Porém, na verdade, a estabilidade de uma suspensão coloidal é consequência da interação de atração ou repulsão entre as partículas durante estas aproximações.

2.1.3.4 Mecanismos de Estabilização de Suspensões

Para se obter suspensões dispersas, as forças repulsivas entre as partículas devem exceder as forças atrativas. As forças de repulsão podem se originar basicamente através:

Do desenvolvimento de cargas elétricas na partícula em decorrência da interação da sua superfície com o meio líquido (eletrostático);

Da adsorção superficial de polímeros de cadeias longas que dificultam a aproximação das partículas por impedimento mecânico (estérico);

Da adsorção específica de moléculas com grupos ionizáveis ou polieletrólitos nas superfícies das partículas (eletroestérico), no qual os íons provenientes da dissociação desses grupos ionizáveis somam uma barreira eletrostática ao efeito estérico (PANDOLFELLI, 1997 – Partes I, II e III).

Todos esses fenômenos alteram a interface partícula/líquido do sistema, promovendo a dispersão da suspensão.

A ilustração das forças de repulsão entre as partículas originadas por cada um desses mecanismos de estabilização e o efeito desses mecanismos sobre as características reológicas finais da suspensão são apresentadas na figura 5:

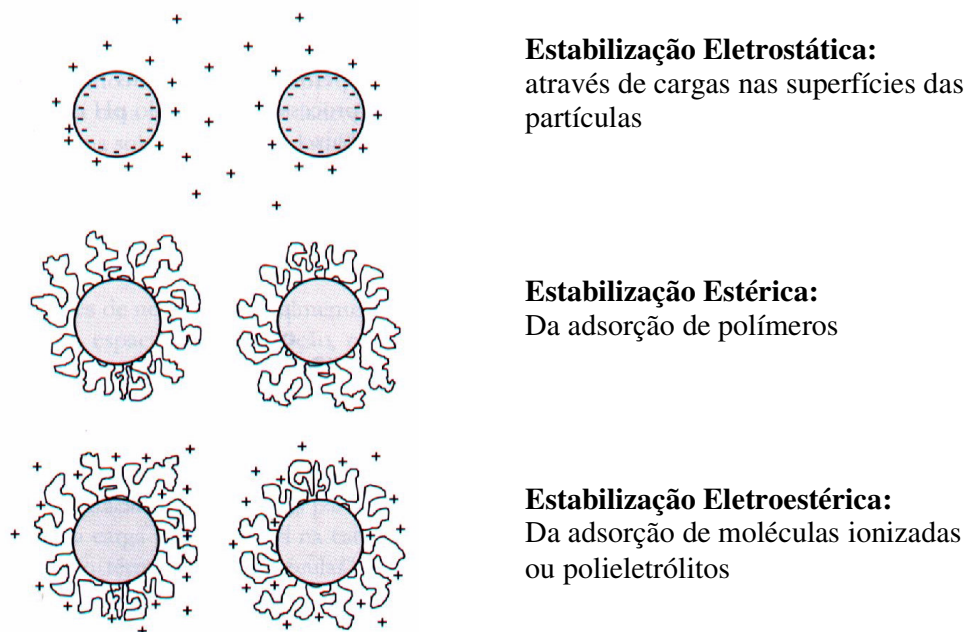


Figura 5 - Ilustração dos mecanismos de estabilização das suspensões. (PANDOLFELLI, 2000).

2.1.4 Tratamento térmico

O processamento térmico é de fundamental importância para a obtenção dos produtos cerâmicos, pois dele dependem o desenvolvimento das propriedades finais destes produtos. Esse tratamento compreende as etapas de secagem e queima.

2.1.4.1 Secagem

Após a etapa de formação, as peças em geral continuam a conter água, proveniente da preparação da massa. Para evitar tensões e, conseqüentemente, defeito nas peças, é necessário eliminar essa água, de forma lenta e gradual, em

secadores intermitentes ou contínuos a temperaturas variáveis entre 50 e 150°C, ou diminuí-la a razões aceitáveis através de secagem ao ar livre, através do equilíbrio higroscópico. Por ser um processo de engenharia, quando mecânica, a secagem deve ser rápida para se tornar viável economicamente. Ao mesmo tempo, não deve ser tão rápida a ponto de danificar o produto com trincas e empenamento, decorrentes de variações bruscas de volume. Admitindo-se que a umidade seja homogênea em todo o corpo cerâmico, a velocidade de secagem diminui a partir do ponto crítico. A água dos poros presentes entre as partículas é então evaporada e os meniscos penetram em direção ao interior da peça. A secagem passa a ser cada vez mais lenta, sendo necessária uma energia crescente para a evaporação da água remanescente nos poros e interstícios menores. A superfície da peça passa a apresentar uma temperatura maior que a do interior ainda úmido, causando o surgimento de retrações diferenciais e tensões internas. Quando as tensões de retração excedem a tensão de ruptura da superfície da peça, surgem trincas e fissuras. A posição do ponto crítico (isto é, conteúdo de água na qual a evaporação pela superfície livre não é mais possível) pode variar de 20% para uma argila plástica a 4% para uma argila não plástica (VAN VLACK, 1973).

O projeto de um processo de secagem eficiente exige o conhecimento da distribuição do líquido no interior da peça cerâmica e, também da cinética que rege a movimentação dos líquidos (VAN VLACK, 1973).

A resistência mecânica adquirida pelo substrato cerâmico deve ser suficiente para o seu manuseio antes da queima.

No caso do processo de colagem, após atingir-se a espessura desejada de parede da peça, deve-se tomar cuidado especial, pois, ainda no molde, inicia-se a secagem da água entre as partículas sólidas que formam a mesma. É nessa fase que ocorre uma grande contração de volume devido à retirada de água, que causa um rearranjo das partículas sólidas para ocupar os espaços vazios. O tempo de secagem no molde deve ser controlado, evitando o excesso de drenagem de água pelo molde e decorrentes trincas. Após a extração da peça, pode-se proceder a secagem ao ar livre.

Para uma secagem uniforme, faz-se necessário o controle de características externas como, temperatura e umidade relativa do meio, bem como características internas como, tamanho de poros do molde e homogeneidade entre as partículas. Se a secagem ocorrer de forma não uniforme, a peça sofrerá contração irregular.

Na tabela 2 encontram-se características na conformação e na pós-secagem de peças cerâmicas, segundo seu processo de obtenção:

Tabela 2 - Características na conformação e pós-secagem (REED, 1995)

Características na Conformação e Pós-secagem						
Processo	DPS_{Entrada}	DPS_{Verde}	DPS_{Seco}	ΔPF	V_b / V_p	V_o / V_p
Prensagem	<< 1	<< 1	<< 1	A	0 a 2	0 a 2
Extrusão	< 1	= 1	<< 1	B	8 a 16	8 a 16
Injeção	> 1	> 1	> 1	B	15 a 40	30 a 50
Colagem	> 1	= 1	<< 1	M	0 a 4	0 a 6
Gel Casting	> 1	> 1	<< 1	B	5 a 25	5 a 25
Tape Casting	> 1	> 1	< 1	M	15 a 25	45 a 70

DPS – Grau de saturação dos poros; **Δ PF** – **Fração de Empacotamento**;
V_b – **Volume de ligante**

V_p – Volume de sólido particulado; **V_o** – Volume de aditivos orgânicos; **B** – Baixa;
M – Média; **A** - Alta

2.1.4.2 Queima

A queima é a etapa onde acontecem as principais alterações no material: Transformação de fases, formação de fase vítrea, densificação, decomposição e oxidação e reações de queima de matéria orgânica.

Em função do tratamento térmico e das características das diferentes matérias primas, são obtidos produtos para as mais diversas aplicações.

A perda de massa da peça nesta etapa deve-se principalmente a retirada de água.

Águas eliminadas em um material cerâmico:

- Água de plasticidade ou de poros: Eliminada desde a temperatura ambiente até 120°C. Boa parte desta água é retirada na etapa de secagem, em caso de secagem mecânica.
- Água absorvida: Eliminada entre as temperaturas de 120°C - 150°C.
- Água de reticulado: Eliminada entre as temperaturas de 150°C - 350°C. Presente em interstícios do reticulado cristalino de certas fases (principalmente montmorilonita).
- Água de constituição: Eliminada entre as temperaturas de 350°C - 650°C.

O processo de queima agrega as partículas cerâmicas e produz uma peça coesa e resistente, através da formação da fase vítrea (dissolução e reação de alguns argilominerais presentes nas argilas).

Uma formulação típica para produção de monoporosas (cerâmica de revestimento de parede) possui como fases mineralógicas predominantes argilominerais, feldspatos, quartzos e calcáreos, que tendem a reagir e se dissolver durante a queima formando novas fases cristalinas e não cristalinas (com exceção do quartzo). Os fenômenos que ocorrem no processo são:

a) Reações de Pré-sinterização: Etapa que engloba o aquecimento desde a temperatura de fusão do material até uma temperatura entre metade e dois terços da temperatura de fusão do material. Neste estágio eliminam-se a água reabsorvida da umidade do ar e a remanescente da secagem. Ocorre ainda, a decomposição e queima da matéria orgânica presente na matéria prima e dos aditivos de processamento, inversão do quartzo α para β e decomposição dos carbonatos.

Exceto a inversão do quartzo, todas as reações formam fase gasosa e conseqüentemente levam a um aumento da pressão interna podendo causar pequena expansão da peça (biscoito).

b) Reações de sinterização: Os mecanismos da sinterização são efetivos a partir de temperaturas entre metade e dois terços da temperatura de fusão do material, temperatura esta necessária para promover estas reações no estado sólido, difusão atômica e fluxo viscoso da fase líquida formada. O uso de materiais fundentes auxilia na sinterização, promovendo o fluxo viscoso através da formação da fase vítrea.

Nesta etapa acontece a densificação da peça:

i) Os argilominerais desidroxilam, transformando-se em fase vítrea e espinélio, que com o aquecimento forma cristais de mulita mais fase vítrea. O líquido começa a preencher os poros maiores e a recobrir as partículas, que adquirem mobilidade suficiente para se rearranjarem em um empacotamento mais coeso.

ii) Surgem camadas de dissolução na superfície das partículas de feldspato, que em contato com as fases formadas a partir dos argilominerais reagem formando mulita e fase vítrea. A difusão atômica nos contornos de grão e em seu interior aproxima o centro das partículas pela transferência de material para os pontos de contato, ocorrendo a formação de um “pescoço” Os gases nos interstícios e do interior dos poros menores são deslocados pelo líquido e tendem a sair do material.

iii) Os poros interconectados restantes coalescem, e se aproximam de uma forma esférica. A retração cessa e o mecanismo dominante passa a ser o crescimento de grão, com perda de propriedades mecânicas.

Para os vidrados (esmaltes), a sinterização deve fundir as partículas para lhes conferir viscosidade suficiente que permita a saída de gases formados e densificar a camada depositada. Uma molhabilidade adequada do suporte pelo vidrado ou o uso de engobes favorece as reações na interface aumentando a coesão.

c) Resfriamento: É realizado a diferentes taxas ao longo do processo. A taxa pode ser alta até cerca de 650°C, pois a presença da fase vítrea no suporte e no esmalte permite certa mobilidade do material. Após esta faixa diminui-se a taxa de resfriamento com o intuito de manter os menores gradientes térmicos possíveis no interior da peça. A cerca de 570 °C acontece a inversão do quartzo β para α acompanhado de redução de volume, gradientes de contração entre grãos de quartzo e a matriz, gerando tensões que podem ser suficientes para a formação de micro trincas.

Ciclo de queima

As peças são submetidas a altas temperaturas, que para a maioria dos produtos situa-se entre 800 a 1700°C, em fornos contínuos ou intermitentes, que operam em três fases:

- Aquecimento da temperatura ambiente até a temperatura desejada;
- Patamar durante certo tempo na temperatura especificada;
- Resfriamento até temperaturas inferiores a 200°C;

O ciclo de queima compreende as três fases e, dependendo do tipo de produto, pode variar de alguns minutos até vários dias.

2.1.5 Decoração: esmaltação e pintura

Os esmaltes ou vidrados são utilizados em praticamente todos os revestimentos cerâmicos porosos. Constitui-se de uma fina camada vítrea à base de silicatos fortemente aderida ao suporte.

É de suma importância um bom acoplamento entre o suporte e o esmalte no que diz respeito à dilatação linear, pois, se acontecerem dilatações relativamente diferentes entre o suporte e o esmalte, causarão trincas no vidrado. É comum na cerâmica de revestimento, a aplicação de um produto intermediário (engobe) como forma de evitá-las. A medição do coeficiente de dilatação térmica linear (cdtl) ou α , de forma preventiva, nos materiais envolvidos é também importante. Em seqüência, o processo segue com aplicação de esmalte intercalado com a pintura realizada através de métodos serigráficos. (Os modelos mais comuns para a aplicação serigráfica são Rollprint, rotocolor e tela plana).

A viscosidade e a molhabilidade do vidrado fundido são determinantes para permitir, durante a queima, o desprendimento do ar e dos gases gerados, além de um recobrimento liso, uniforme e não poroso. A aplicação do esmalte é feita sob cascata, onde uma suspensão concentrada é depositada sobre o suporte. O processo fornece homogeneidade de espessura e superfície suave, permitindo a aplicação sobre desenhos e texturas.

Para a obtenção de peças cerâmicas especiais esmaltadas por colagem, que têm a vantagem do uso de alto relevo com grande nível de detalhamento, busca-se evitar o uso do engobe. Devido a sua viscosidade maior, o engobe encobriria os detalhes e diminuiria o relevo, o que tornaria as peças menos atraentes para o mercado. Não utilizar o engobe, como já citado, conduz ao seguinte problema: A diferença de dilatações lineares entre suporte e esmalte. Torna-se então, imprescindível desenvolver uma massa com um α próximo ao α do esmalte. A temperatura de fusão do vidrado deve ser igual ou inferior a temperatura em que o biscoito sinteriza. É indicado também trabalhar com o sistema de biqueima. A

primeira queima, para o suporte cerâmico e a segunda, para a fixação do vidrado (esmalte) e da pintura no suporte.

A pintura de peças especiais é realizada manualmente, pois a demanda, a produção e o valor agregado possibilitam a utilização deste método.

CAPÍTULO 3

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Este trabalho foi realizado no Laboratório de materiais e Corrosão-LabMac/EQA/UFSC e no Laboratório de Materiais- LabMat/EMC/UFSC. Nos itens subseqüentes deste capítulo, são apresentados os procedimentos experimentais realizados para o desenvolvimento de uma barbotina, de queima branca, a ser utilizada no processo de colagem.

A Produção de cerâmicas especiais via colagem de barbotina deve-se a necessidade de produzir peças exclusivas. As grandes empresas estão interessadas em mesclar suas linhas tradicionais com peças especiais, criando grande variedade de opções.

Para flexibilizar estas linhas de produtos, no presente trabalho desenvolveu-se uma formulação de barbotina, de cor de queima branca, empregando a tecnologia de colagem. O fluxograma mostrado na fig.8 representa o processo realizado para a obtenção de peças com formatos especiais pela técnica de colagem.

Considerando que a massa resultante deve apresentar uma cor branca após a queima final, foram selecionadas algumas matérias primas para uma formulação básica. Procurou-se identificar as características físico-químicas da barbotina resultante e ajustá-las às necessidades do processo de conformação por colagem. Para tanto, Selecionou-se uma argila fundente, isto é, com elevado teor de álcalis, K_2O e /ou Na_2O , Uma argila plástica(ball clay), isto é, Contendo argilo-minerais do grupo montmorilonita com grande facilidade de desagregação na presença d água e argila com elevado coeficiente de dilatação térmica.

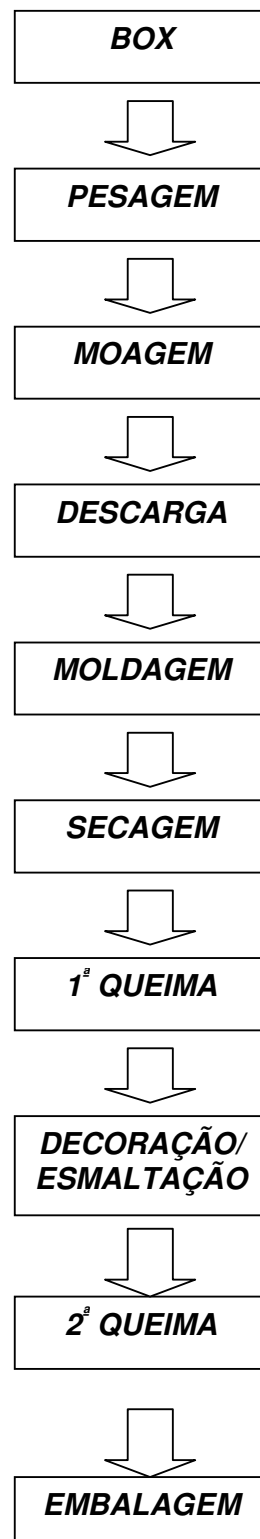


Figura 6 - Fluxograma de um processo produtivo de cerâmica de colagem com barbotina.

A preparação desta massa cerâmica seguiu a seguinte seqüência de processamento:

- Destorroamento, homogeneização para cada argila componente,
- Dosagem da massa;
- Moagem a úmido com controle de resíduo em malha 325 Mesh Tyler;

Foram medidos e estudados os seguintes parâmetros das barbotinas:

- Percentual de sólidos;
- Resíduo em malha 325 Mesh Tyler;
- Tempo de escoamento em Cup Ford nº4;
- Densidade;
- Secagem após desmoldagem;

A caracterização físico-química dos principais componentes da massa cerâmica consistiu de:

- -Análise química elementar por fluorescência de raios-X;
- -Perda ao fogo pelo método de calcinação;
- Análise mineralógica por Difração de raios-X para a identificação das estruturas cristalinas da formulação básica antes da queima.

A caracterização das propriedades finais envolveu os parâmetros e análises abaixo:

- Absorção de água pelo método de fervura.
- Retração linear e perda de massa na queima;
- Coeficiente de dilatação térmica linear pelo método de dilatometria.

Com base na norma técnica NBR 13818 Anexo T (ABNT, 1997) comparou-se os resultados encontrados de absorção de água com os valores recomendados.

3.1 Técnicas e equipamentos:

As análises empregadas permitiram avaliar as características da barbotina em desenvolvimento, bem como as características das peças resultantes.

3.1.1 Estudos dos Parâmetros da Barbotina

Essas suspensões devem conter vários atributos. A viscosidade da suspensão deve possuir valores adequados para que as partículas não se depositem muito rapidamente sob o efeito da gravidade e/ou sucção do molde, mas sim se mantenham em suspensão para que não ocorram segregações geradoras de desomogeneidades na densidade das peças.

A formulação inicial resultante juntamente com as características das argilas componentes da barbotina, a qual chamamos de barbotina A, encontram-se na tabela 3:

Tabela 3 – Formulação inicial (barbotina A)

Barbotina A	% (em peso)	Característica Predominante
Argila A	28	Fundente
Argila B	29	Plástica
Argila C	25	Alto coeficiente de dilatação(α)
Argila D	18	Alto teor de Mg

Tabela 4 - Parâmetros da barbotina A:

Percentual mássico de sólidos (%)	70,00
Resíduo em malha 325 mesh (%)	2,90
Tempo de escoamento (s)	6,00
Densidade (g/cm ³)	1,73

Os parâmetros iniciais da Barbotina A após a moagem, encontram-se na tabela 4. Partindo-se desta barbotina adicionou-se água destilada para a diminuição do percentual de sólidos e conseqüentemente a densidade e após 15 minutos de agitação para homogeneização da suspensão foram avaliadas as mesmas características da barbotina A indicadas na tabela 2, obtendo-se os resultados demonstrados nas tabelas 5 e 6. Estas barbotinas foram denominadas de B e C respectivamente.

Tabela 5 - Parâmetros da barbotina B

Percentual mássico de sólidos (%)	66,00
Resíduo em malha 325 mesh (%)	2,90
Tempo de escoamento (s)	6,00
Densidade (g/cm ³)	1,66

Tabela 6 - Parâmetros da barbotina C

Percentual mássico de sólidos (%)	63,00
Resíduo em malha 325 mesh (%)	2,90
Tempo de escoamento (s)	5,00
Densidade (g/cm ³)	1,61

3.1.1.1 Determinação do Teor de Sólidos

Para a determinação do teor de sólidos procedeu-se da seguinte maneira:

Retirou-se uma alíquota de cada barbotina e em seguida esta foi pesada, obtendo-se seu peso úmido (pu). A amostra úmida foi seca a 110°C por 12h, garantindo-se que esta estava seca. Em seguida pesou-se a amostra seca, resultando no seu peso seco (ps).

Obtendo-se estes valores aplicou-se uma regra de três simples para o cálculo do percentual de sólidos das barbotinas, onde “x” é o percentual de sólidos.

pu → 100%

ps → x %

3.1.1.2 Determinação da Densidade

Foram retiradas alíquotas de 100ml das barbotinas já homogeneizadas e em seguida determinou-se a massa destas alíquotas. Aplicando-se a fórmula abaixo, encontrou-se a densidade:

$$\rho = \frac{m}{v}$$

Onde:

- ρ = densidade (g/cm³);

- m = massa da barbotina (g);

- v = volume da barbotina (cm^3)

3.1.1.3 Tempo de Escoamento

Utilizou-se um viscosímetro Copo Ford 4. O tempo de escoamento foi determinado através da cronometragem do tempo necessário para que toda barbotina que preenchia o copo escoasse de seu interior.

3.1.2 Ensaios de Secagem

Para a realização dos ensaios de secagem, utilizou-se um molde de gesso com as medida de 52x52x12mm (figura 9) com alguns detalhes em alto relevo para avaliação do acabamento superficial das peças.

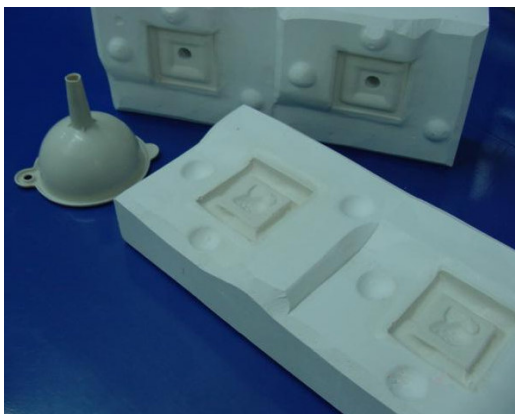


Figura 7 - Funil e molde de gesso utilizado para os ensaios.

As barbotinas citadas anteriormente foram inseridas no molde conforme ilustrado na figura 3 e então alguns parâmetros de colagem como: tempo, percentual de sólidos e adição de aditivos foram variados. Após a desmoldagem as peças foram secas com ventilação forçadas por 24 h e em seguida inseridas em uma

estufa a 110°C com aquecimento lento por 12h para a avaliação de sua umidade residual.

3.1.2.1 Determinação da umidade residual das peças conforme o tempo de colagem

Foram utilizadas as três barbotinas A, B e C. Foram retiradas peças do molde em intervalos de 10 minutos, iniciando-se o processo a partir de 30 minutos até 80 minutos.

Umidade residual é a umidade restante na peça após a colagem, calculada por regra de três simples, onde se encontra o percentual de sólidos da peça e este deve ser subtraído de 100%, obtendo-se sua umidade residual.

3.1.2.2 – Quantidade de água retirada das peças

Tendo-se o conhecimento do percentual de água existente em cada barbotina e o percentual de umidade residual restante na peça após a colagem e o peso seco da peça formada, podemos determinar a quantidade de água que foi drenada da peça durante o processo da seguinte maneira:

$ms \rightarrow sl$

$mb \rightarrow 100\%$

Então, $mb - ms = qt_a$

Onde:

- ms = massa da peça seca;
- sl = % sólidos;
- mb = massa de barbotina empregada no molde;
- qt_a = quantidade total de água empregada na peça.

Assim

$$m_s - m_u = q_{t_{a2}}$$

onde:

- m_u = massa da peça úmida após moldagem;
- $q_{t_{a2}}$ = quantidade de água restante na peça após a colagem.

Aplicando-se $q_{t_a} - q_{t_{a2}}$ obteremos a quantidade de água que foi absorvida pelo molde.

3.1.2.3 Influência de aditivos na secagem

Com o intuito de melhorar a homogeneidade do empacotamento das partículas, foram empregados três diferentes aditivos (Floculantes - Suspensil, B15 e B20) nas barbotinas nas proporções mássicas de 0.05, 0.10 e 0.15% e tempo de permanência no molde de 50 minutos, avaliando-se qual a sua influência na secagem das peças, através de sua umidade residual.

3.1.2.4 Evolução da umidade na peça durante a colagem

Foram moldadas peças com a barbotina A com tempo de secagem de 30, 40 e 50 minutos. Em seguida essas peças foram recortadas em nove quadras e mediu-se a umidade residual de cada quadra.

3.1.3 Análise mineralógica

Desde que a estrutura cristalina é única para cada mineral, o padrão difratométrico é também único para cada mineral e permite sua identificação.

Foi utilizado um equipamento da marca Philips modelo X'Pert cujo comprimento de onda é de $1,54 \text{ \AA}$. A radiação utilizada no teste foi a $K\alpha$ de um ânodo de Cu com filtro de níquel, a 40 kV e 30mA. As configurações de leitura foram 2θ de 10 a 60° , passo de 0.02° e tempo de passo de 1s.

3.1.4 Análise química:

A técnica de espectrometria de fluorescência de raios X (FRX) é o método usual para determinar a composição química dos materiais cerâmicos. Desta forma, a análise química das matérias primas, foi realizada em um equipamento Philips, modelo PW 2400 com tubo de 3kW e alvo de ródio. Foram usados o próprio procedimento de operação do equipamento e as NBR 12860(1993) e NBR 9644(1986)

3.1.5 Identificação de fases

A identificação das fases cristalinas presentes foi realizada através da comparação com dados padrões do JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) com os difratogramas obtidos. Não foi necessária a análise quantitativa das fases. Fez-se apenas uma tabela ilustrando a análise racional.

3.1.6 Análise térmica diferencial e termogravimétrica

O termo análise térmica envolve uma série de técnicas que analisam os fenômenos de transformação que ocorrem nas matérias primas isoladas e nas composições a serem estudadas, em função do tratamento térmico a ser empregado. Estas transformações podem ser desidratações, decomposições, transformações de fases, reações químicas acompanhadas de efeitos endotérmicos e exotérmicos

As análises térmicas diferenciais e térmica Gravimétrica foram realizadas por Análise Térmica Simultânea (ATS), em um equipamento Netsch STA 409 EP. A taxa de aquecimento foi de 10°C \ min.

3.1.7 Análise térmica dilatométrica:

Utilizou-se o equipamento Netsch DIL 402C. O coeficiente de dilatação térmica linear (cdtl) foi calculado a partir da equação:

$$\alpha = \frac{1}{l_0} * \frac{\Delta L}{\Delta T}$$

Onde α é o valor do cdtl, usualmente expresso na forma $\times 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$:

ΔL é a variação do comprimento do corpo de prova no intervalo de temperatura considerado (μm); l_0 é o comprimento do corpo de prova no início deste intervalo de temperatura (μm);

3.1.8 Retração Linear

Os resultados dos ensaios, de retração linear, podem ser calculados conforme a expressão apresentada a seguir, que relaciona o tamanho inicial das peças cruas (t_i), com o das peças queimadas (t_f). conforme a ISO 13 818(ABNT 1997).

$$RL (\%) = \{ (t_f) - t_i \} / t_i \cdot 100$$

Onde RL é a retração linear em percentagem.

3.1.9 Absorção de água

Os ensaios foram realizados conforme a ISO 13 818(ABNT 1997), com auxílio da equação,

$$AA (\%) = \{ (M_u - M_s) / M_s \} \cdot 100$$

Onde, AA consiste na absorção de água em percentagem, M_u massa úmida e M_s massa seca em gramas.

3.1.10 Expansão por umidade (EPU)

O ensaio de expansão por umidade foi realizado conforme estabelecido na norma ISO 10545-03. para a realização dos ensaios, os corpos de prova sofreram requieima segundo as condições estabelecidas na ISO 10 545-10 e então foram submetidos ao ensaio de autoclave, segundo o regime estabelecido na norma ISO 10 545-11:

- aquecimento em 1 hora até atingir 153⁰C e 5 minutos (0,5 Mpa) de pressão,
- patamar nestas condições de temperatura e pressão durante 2 horas,
- resfriamento em aproximadamente 2 horas,
- retiradas da autoclave e deixadas secar e resfriar ao ar até temperatura ambiente.

As medidas de dimensões foram realizadas em um aparelho de análise dimensional de resolução de medida 0,01 mm e o cálculo conforme expressão,

$$EPU \text{ (mm/m)} = \{ (L_f - L_i) / L_i \} 1000,$$

Onde L_i é o tamanho inicial antes da peça absorver umidade e L_f o tamanho final.

Estabelece-se a título de recomendação, um limite de 0,6 mm/m para expansão por umidade de peças cerâmicas, visando evitar o aparecimento de gretagem, trincas no esmalte, com o tempo depois da aplicação.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Caracterização química das matérias primas

As matérias primas utilizadas (argilas A, B, C e D) foram fornecidas in natura. Os resultados da caracterização química por FRX são apresentados na tabela 7, expressos na forma de óxidos.

Tabela 7: Composição química em óxidos das matérias primas utilizadas (% em massa)

ÓXIDOS (%)	ARGILA A	ARGILA B	ARGILA C	ARGILA D
SiO ₂	70,42	45,97	55,40	60,98
Al ₂ O ₃	17,24	38,16	30,30	0,34
K ₂ O	0,76	0,47	0,62	0,03
Na ₂ O	9,96	0,05	0,07	0,04
MgO	0,08	0,42	0,24	30,56
Cão	0,35	0,11	0,09	0,58
MnO	0,01	0,01	0,01	0,02
TiO ₂	0,01	0,01	1,04	0,02
P ₂ O ₅	0,45	0,03	0,03	0,01
Fe ₂ O ₃	2,17	0,67	2,17	0,15
Perda ao fogo	0,61	13,86	9,98	5,33

Na tabela 8 têm-se as fases cristalinas identificadas nas matérias primas.

Tabela 8: Fases cristalinas nas matérias primas: Identificadas (+) e não identificadas (-)

FASES CRISTALINAS (FICHAS JCPDS)	ARGILA A	ARGILA B	ARGILA C	ARGILA D
CAULINITA (14-164)	+	+	+	+
ILITA (26-911)	-	+	-	-
TALCO (13-558)	-	-	-	+
CALCITA(5-558)	+	-	-	+
DOLOMITA(36-426)	-	+	-	+
MICROCLINO (22-687)	-	-	-	-
ALBITA (19-1184)	+	-	-	-
MAGNETITA (19-629)	-	-	-	-
QUARTZO (33-1161)	+	+	+	+
HEMATITA ()	+	-	-	-
ORTOCLÁSIO ()	+	-	-	-

Considerando as respectivas composições químicas elementares das diferentes matérias primas, foi formulada uma barbotina básica para a análise de diversos parâmetros tecnológicos, tais como, comportamento reológico, secagem, cor de queima e absorção de água. Portanto, optou-se para a seguinte composição inicial:

Tabela 9: Composição Inicial da barbotina A

Barbotina A	% (em peso)	Característica Predominante
Argila A	28	Fundente
Argila B	29	Plástica
Argila C	25	Alto α
Argila D	18	Alto teor de Mg

Predomina na argila A o caráter fundente devido à presença significativa de álcalis, principalmente Na e K que se apresentam na forma de albita (feldspato sódico) e ortoclásio (feldspato potássico). A característica plástica da argila B está ligada aos argilo-miberais presentes do grupo montmorilonita. Nota-se na tabela 8, a presença de illita, caulinita e quartzo. A característica predominante da argila C é o alto coeficiente de dilatação (α), pois sua composição apresenta elevado teor de SiO_2 . Argilas com elevado SiO_2 , apresentam-no geralmente na forma de quartzo Livre que contribui para o aumento do α . O alto teor de Mg da argila D evidencia-se na tabela 8 pela presença de Dolomita. Sua presença na formulação da Barbotina A deve-se primeiramente a contribuição para elevar o coeficiente de dilatação da massa e à possibilidade de queimar o biscoito (peça crua) em patamares de temperatura mais baixos e dessa forma proporcionar economia. Auxilia ainda na densificação da peça durante a queima.

4.2 Análise Química da barbotina A por Fluorescência de Raios-X

Tabela 10: Resultado Análise Química Barbotina A

Componentes	Percentual em massa
SiO ₂	57,90
Al ₂ O ₃	23,54
Fe ₂ O ₃	1,49
Cão	0,32
K ₂ O	0,52
MgO	6,50
Na ₂ O	3,50
TiO ₂	0,70
Perda ao Fogo	5,53

4.3 Composição Mineralógica Barbotina A:

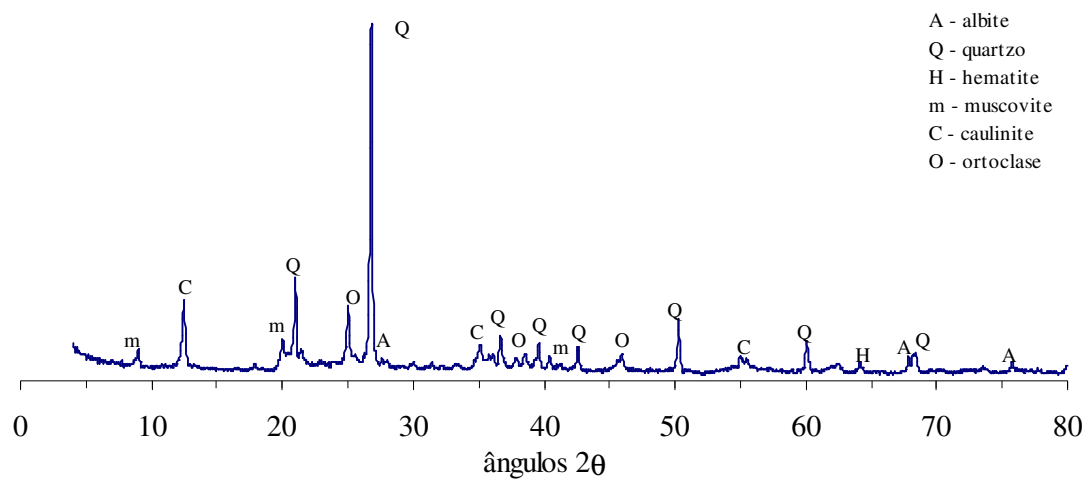


Figura 8 – Resultados Análise Mineralógica por DRX

A seguir, apresentam-se os resultados dos parâmetros do comportamento de queima do substrato cerâmico.

4.4 Análise Termogravimétrica Barbotina A:

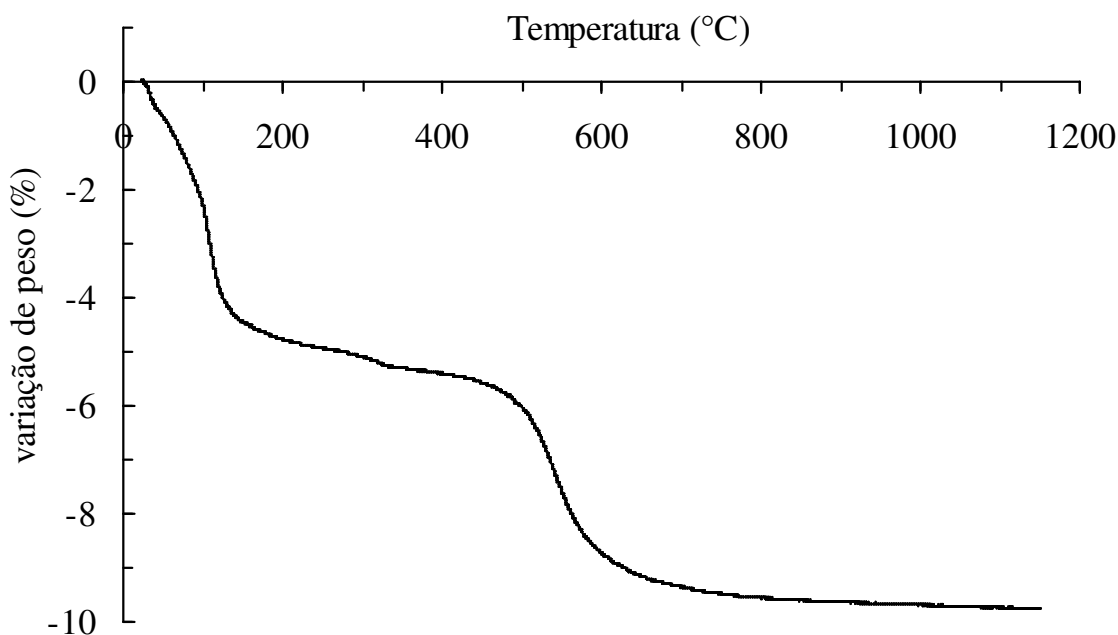


Figura 9 – Gráfico Análise termogravimétrica

Na figura 9 podemos notar que até a temperatura aproximada de 350°C é percebida uma diminuição de massa devido à perda de umidade. Na faixa compreendida entre 350 °C a 650 °C acontece a eliminação da água de constituição. Entre 430 °C até 540 °C acontece a desidroxilação da ilita e da caulinita. A perda de massa próxima aos 700°C e até por volta de 900 °C é devida à decomposição de carbonatos (reações exotérmicas com formação de muitos gases). Para a Dolomita a temperatura de decomposição de carbonatos está em torno de 730 °C e para a Calcita, 920 °C.

4.5 Análise Dilatométrica Barbotina A

Na figura 10, podemos observar entre as temperaturas de 500°C a 650°C uma dilatação mais evidente devido à transformação do Quartzo Alfa para Beta. Nota-se entre 880°C a 1200°C a densificação da peça através da diminuição acentuada de dimensões, região onde ocorre fluxo viscoso decorrentes da formação das fases vítreas. As tensões surgidas pela retração entre 1150 °C e 880 °C, durante o resfriamento são aliviadas pela deformação da fase vítrea. Na faixa entre 650°C e 500 °C acontece uma retração mais brusca devido à inversão do Quartzo beta para alfa. (aproximadamente a 570 °C).

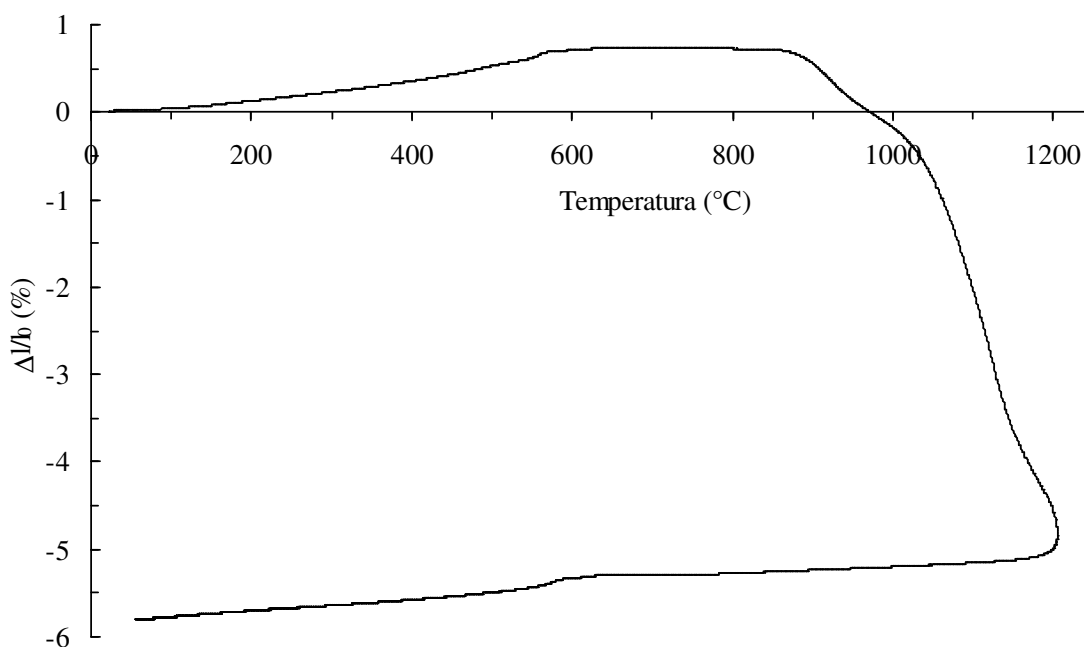


Figura 10 - Gráfico de Análise Dilatométrica

4.6 Estudos da barbotina

Podemos observar na figura 11 abaixo que a umidade residual vai diminuindo com o aumento do tempo de colagem, praticamente estabilizando-se a partir de 50 minutos. As peças obtidas a partir de barbotinas com menor teor de sólidos apresentaram maior umidade residual, porém esta diferença de umidade é muito baixa para atribuímos melhores características de desmoldagem para uma peça ou outra.

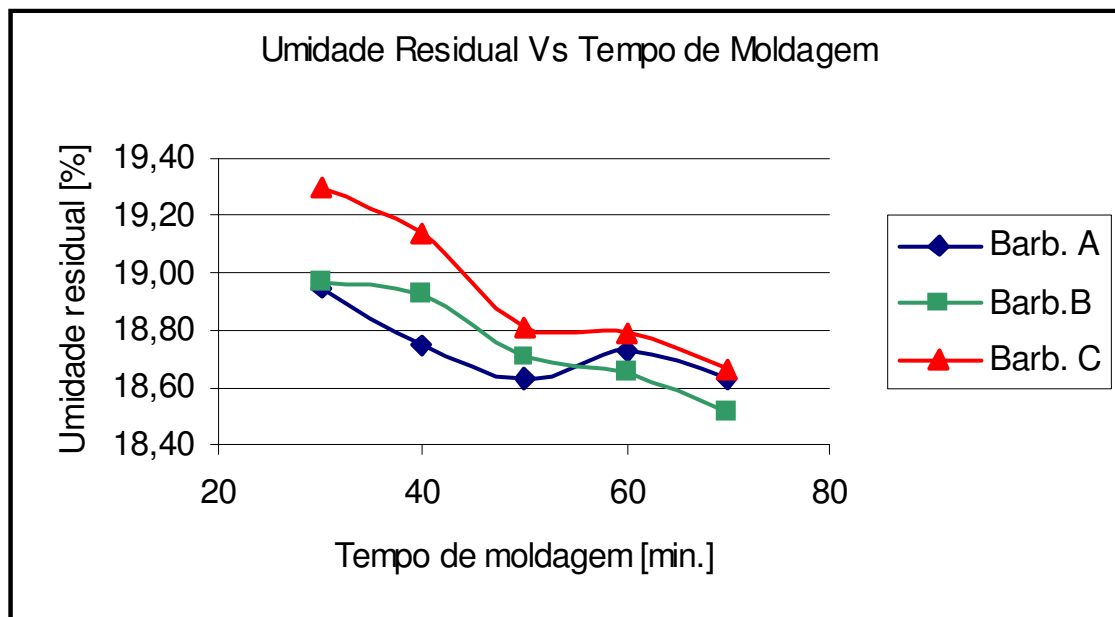


Figura 11: Evolução da umidade residual conforme o tempo de moldagem

A figura 12 está diretamente relacionada com o item anterior, porém podemos perceber que para as diferentes barbotinas, que apresentaram umidades residuais praticamente idênticas, há uma diferença significativa na quantidade de água absorvida da barbotina A para barbotina C. Isso indica que durante o processo de colagem, as peças atingem uma umidade de limite, onde o fluxo de água da peça para o molde alcança taxas de difusão muito baixas devido ao adensamento da peça, tornando-se inviável prolongar o tempo de colagem, já que as peças apresentam boas condições de desmoldagem e manuseio a partir de 50 minutos, período onde ocorre a estabilização da umidade.

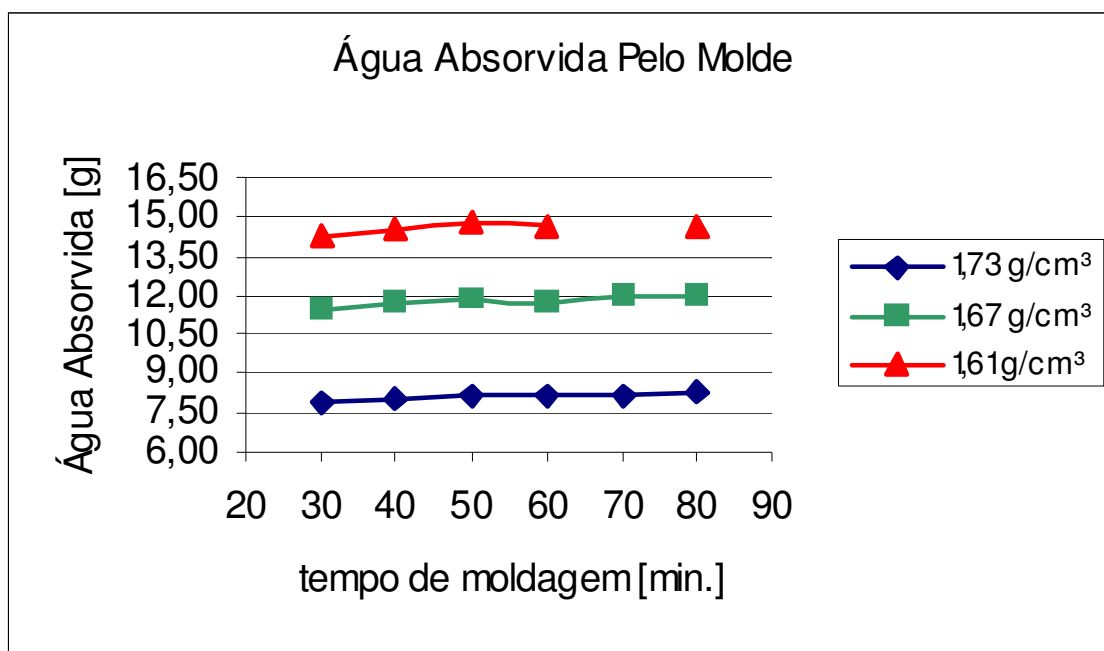


Figura 12 – Água absorvida da barbotina durante a moldagem.

Para alcançarmos corpos com alta densidade à verde, devemos controlar a distribuição e o tamanho das partículas sendo que estes também têm influência na viscosidade da suspensão devido a interação das forças entre partículas, chamada de forças de Van der Waals. Quanto menor forem, maior a sua interação. Partículas muito finas tendem a aumentar a viscosidade e têm maior tendência a formar aglomerados. Uma das formas de controlar a ação destas forças de Van der Waals é a utilização de aditivos que interferem na intensidade destas forças provocando alterações na reologia da suspensão.

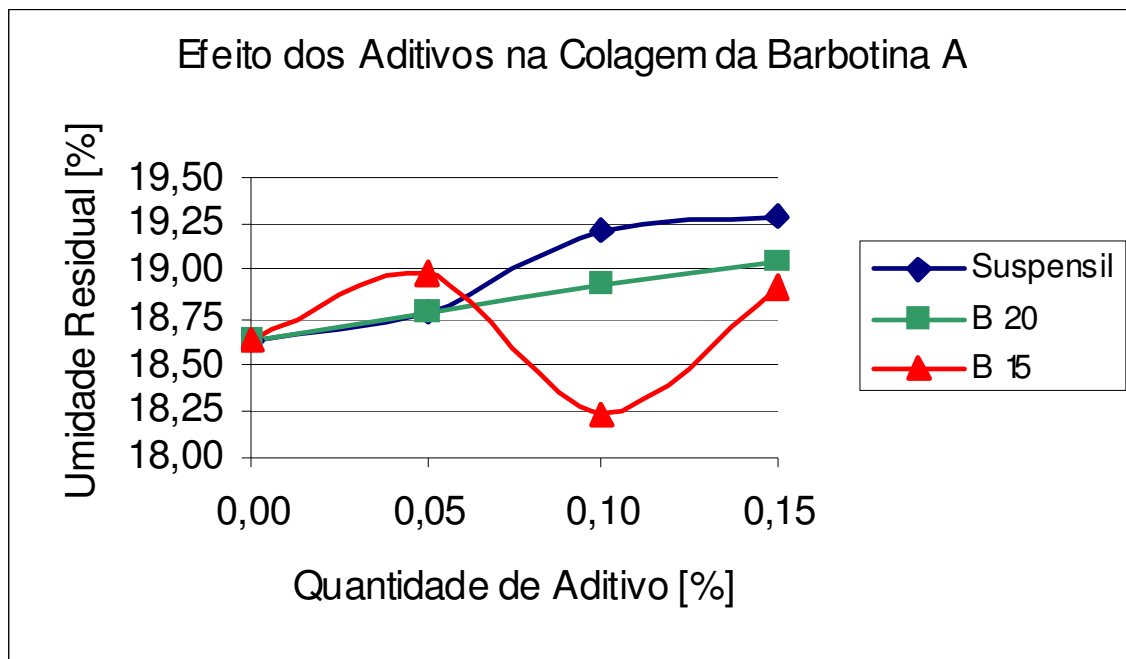


Figura 13 – Efeito dos aditivos na secagem das peças.

Com a análise da figura 13, percebemos que o aumento da adição de aditivos não reduz a taxa de retirada de água, sendo que não há diferenças significantes entre um aditivo e outro para a variável analisada.

4.7 Estudo da secagem:

Devido a maior contato com as paredes do molde, pode-se observar inicialmente na figura 14 uma maior secagem nos vértices da peça. O meio apresenta maior quantidade de água, já que esta região da peça possui contato com o molde apenas em um dos lados, sendo o outro em contato com o funil de inserção da barbotina.

Para todos os tempos de secagem indicados, as peças apresentaram boas condições de desmoldagem, porém podemos perceber uma diferença significativa de umidade dos vértices para o centro da peça em 30 minutos. Isto significa que

possuímos uma menor densidade no centro, devido a maior presença de água entre as partículas sólidas, o que ocasiona o surgimento de tensões durante as demais etapas do processo gerando defeitos indesejáveis, como trincas, por exemplo. Outro defeito bastante comum é o aparecimento de um furo na região onde não há contato com o molde. Na medida em que o processo avança, temos uma tendência para homogeneização da umidade global da peça, alcançando-se valores satisfatórios em 50 minutos, tempo definido como mais adequado para esta peça e já estipulado nos ensaios anteriores. As dimensões das peças testadas são as seguintes:

60 mm x 60 mm x 15 mm

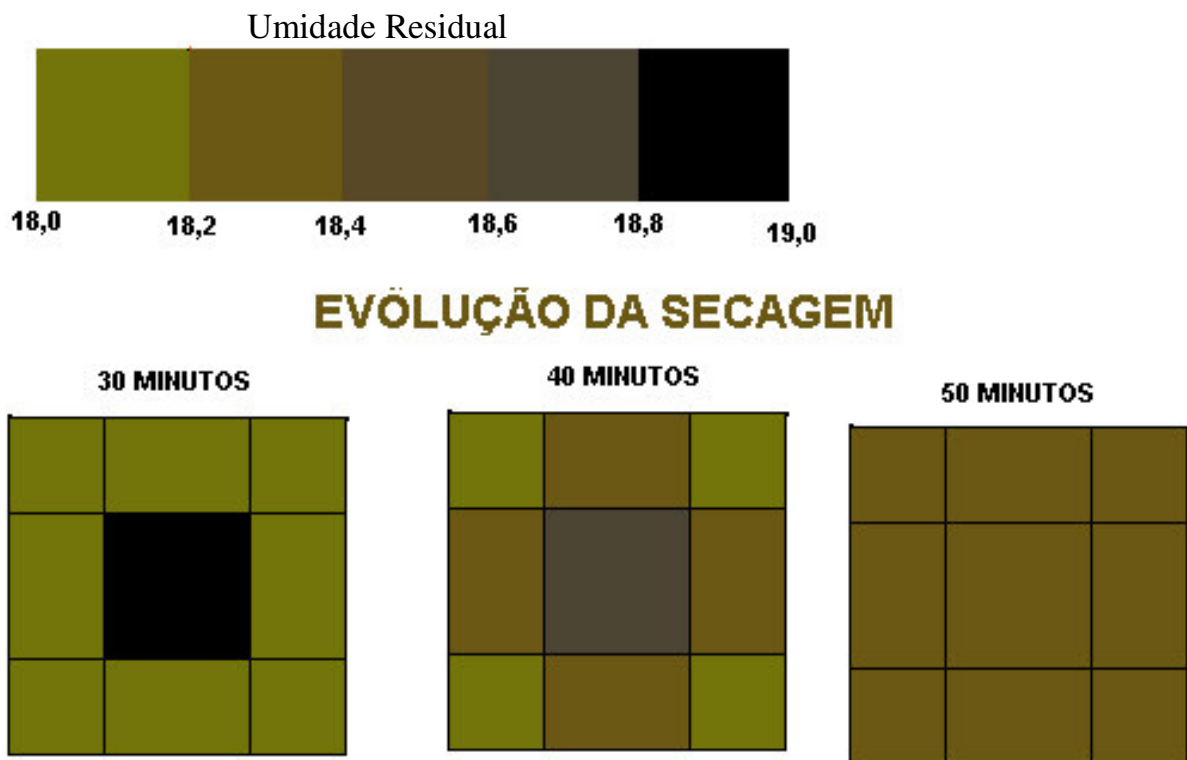
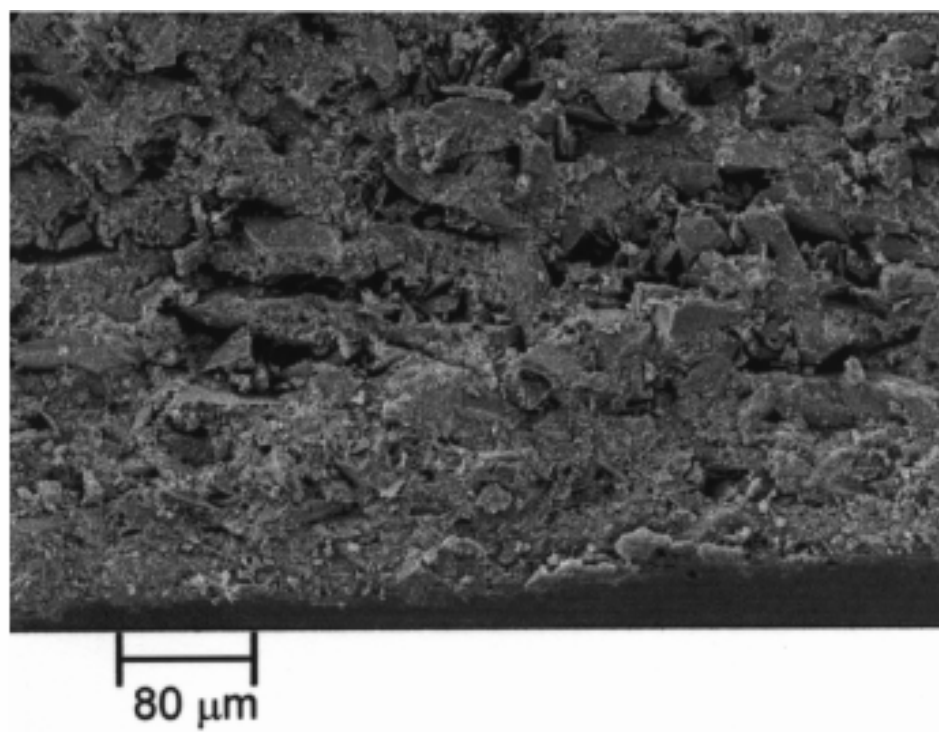
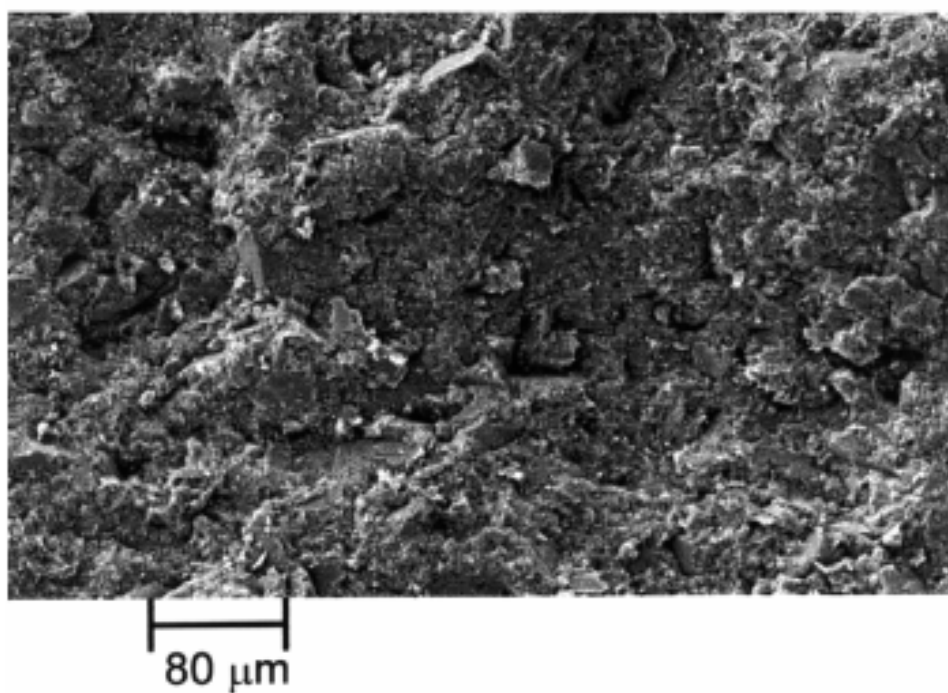


Figura 14: Evolução da umidade no interior das peças durante a moldagem.

A figura 15 a seguir, apresenta as micrografias da peça verde após a desmoldagem. Observamos que, a região (a) próxima ao molde de gesso apresenta uma maior densificação em comparação a região central(b), pois em um mesmo espaço de 80 μm podemos observar uma diferença de porosidade significativa entre a região central e a região próxima ao molde.



(a)



(b)

Figura 15: Micrografia da peça verde, (a) próxima ao molde e (b) região central da peça.

4.8 Ciclo de Queima

A temperatura de queima variou de 1050 até 1140°C, como pode-se notar na figura 16, com dois patamares de aquecimento, o primeiro de 0 a 600°C ao longo de duas horas (5°C / min.) e o segundo de 600 até por volta de 1150°C (4,5°C / min). O resfriamento ocorreu em média a uma taxa de (9,5°C / min).

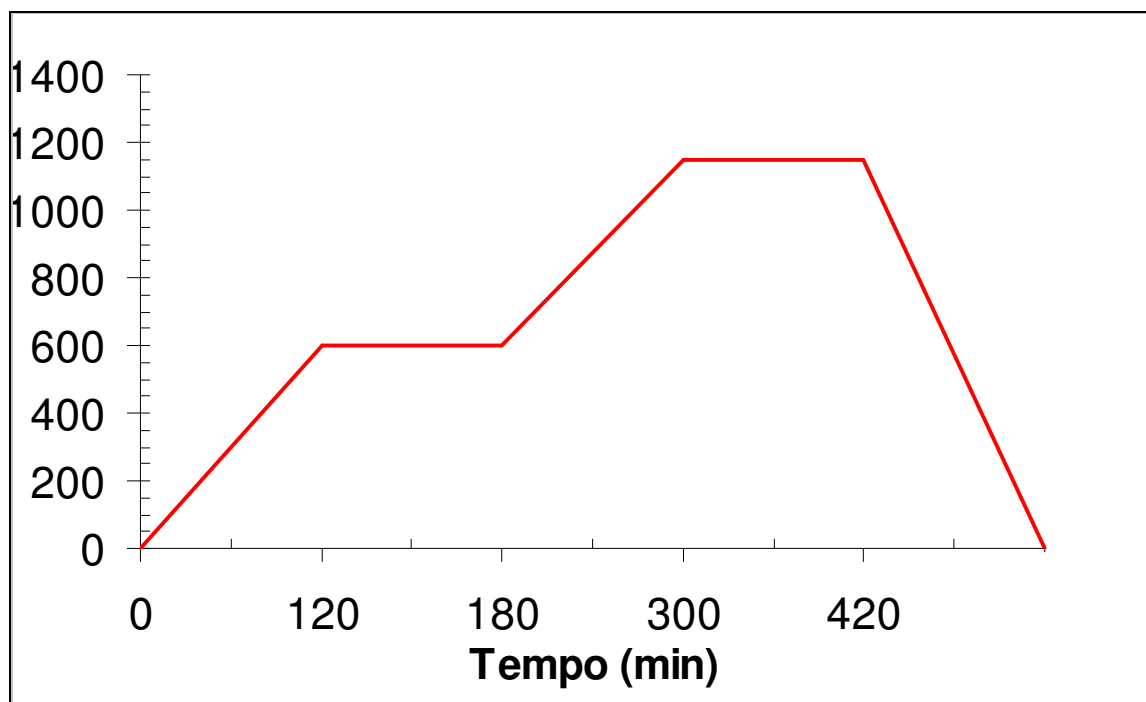


Figura 16 - Ciclo de Queima.

4.9 Parâmetros de queima do substrato cerâmico

Os materiais cerâmicos apresentam geralmente uma estrutura porosa, dependendo do tipo de produto e de técnica de fabricação. Devido a esta estrutura, alguns produtos cerâmicos devem recobrir-se de uma camada vítrea impermeável, quer por exigências práticas, estéticas ou decorativas.

A qualidade dos revestimentos cerâmicos está intimamente ligada à composição das matérias primas e ao processo de fabricação utilizado. Conforme o fluxograma apresentado na figura 6, podemos salientar que o processo de obtenção das peças cerâmicas é bi queima, ou seja, queima inicial do substrato cerâmico, esmaltação/decoração e uma segunda queima. Outro fator relevante consiste em que, ao contrário dos revestimentos cerâmicos esmaltados produzidos em série, as peças especiais não recebem a camada intermediária entre a base cerâmica e o esmalte, denominada de engobe. O motivo é simples, os esmaltes comumente utilizados devem ser transparentes para evidenciar a base cerâmica. Portanto deve haver um ótimo acoplamento entre a base cerâmica e o esmalte.

Dessa forma, a base cerâmica, deve apresentar um coeficiente de dilatação linear, relativamente alto, o que induziu a uma escolha cuidadosa das matérias e primas e a utilização de compostos de cálcio e magnésio que normalmente elevam o coeficiente de dilatação linear da base cerâmica.

O coeficiente de dilatação térmica expressa o aumento dimensional ocorrido no material em função do aumento de energia interna, provocado pelo aumento de temperatura.

Sempre que duas regiões possuem coeficientes de dilatação diferentes, aparecem tensões que têm como objetivo equilibrar as diferentes dilatações ou retrações. Em cerâmica estamos interessados no resfriamento da peça. Esta tentativa de equilíbrio, já que o esmalte está aderido à massa, apresenta duas situações, ou a massa retrai mais que o esmalte comprimindo-o ou o esmalte retrai mais que a massa realizando uma força contrária. Nestes dois casos ocorrem tensões de compressão e tração sobre o esmalte respectivamente. Caso houvesse uma mesma dilatação ocorreria teoricamente um nível de tensões nulo.

No caso de compressão sobre o esmalte a peça tem a tendência de permanecer convexa e no caso de tração sobre o esmalte a peça tem a tendência de permanecer côncava. Tensões nulas deixam a peça sem concavidade ou plana.

Apesar do acoplamento entre o vidrado e o suporte, em princípio, poder ser estimado com a comparação dos coeficientes de dilatação térmica linear do suporte

e do vidrado, a prática demonstra que o fenômeno não é tão simples. Durante a queima, o vidrado reage de forma seletiva com o suporte cerâmico, formando uma interface entre ambos os materiais que pode afetar consideravelmente as tensões que atuam entre o vidrado e o suporte.

O vidrado experimenta mudanças de composição devidas a reação com o suporte e devido à volatilização de alguns elementos (B, K, etc.). Analogamente o suporte modifica a sua textura (mudanças de porosidade e tamanho de poro) e sua composição mineralógica (dissolução de quartzo, formação de anortita, mulita). Todas estas transformações vão alterar as propriedades mecânicas e térmicas e, por conseguinte, as tensões atuantes.

Em queimas rápidas a dilatação térmica que experimenta o vidrado durante o resfriamento no forno é consideravelmente diferente da medida do coeficiente de expansão térmica em um dilatômetro. As causas são as seguintes:

- As fases que se formam durante o resfriamento rápido são diferentes do resfriamento lento;
- A temperatura do vidrado e do suporte não são iguais no resfriamento industrial (espessura diferentes, queima diferencial);
- A queima é rápida com taxas de $60^{\circ}\text{C}/\text{min}$ enquanto que no dilatômetros tem-se $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

Entre os principais defeitos causados, pela falta de acoplamento cerâmico, temos a gretagem o lascamento e as curvaturas.

Gretagem imediata acontece quando o esmalte, à temperatura ambiente, está submetido a um esforço de tração pelo suporte, causado pela maior contração do esmalte com relação à massa durante o resfriamento no forno. Apresenta-se como uma fissura, uma pequena linha capilar na superfície dos produtos cerâmicos esmaltados. A resistência à tração de alguns esmaltes é da ordem de 400-500 Kgf/cm^2 muito menor do que a resistência à compressão que possui valores em torno de 10000 Kgf/cm^2 .

Gretagem diferida tem origem na expansão por umidade da massa, que converte o esforço de compressão a que estava submetido o esmalte em um esforço de tração. Este fenômeno pode levar meses para acontecer, pois esta expansão acontece lentamente. O ensaio que mede esta resistência a gretagem tenta simular a expansão em um tempo mais curto com condições críticas de pressão e temperatura.

Resumidamente, podemos citar algumas premissas do substrato cerâmico:

- Apresentar cor branca após a queima;
- Apresentar um coeficiente de dilatação linear superior a $60.10^{-7}/^{\circ}\text{C}$, pois é recomendado usualmente que se tenha no mínimo 5 pontos além do coeficiente de dilatação do esmalte;
- Apresentar uma absorção de água superior a 10%;
- Apresentar uma baixa expansão por umidade, inferior a 0,6%.

As placas cerâmicas para revestimento, são classificadas, conforme nomenclatura da ISO 13826 (ABNT, 1997). Os revestimentos de parede, como é o caso, das peças de formatos especiais, objetivos do presente trabalhos, estão inseridas no GRUPO III desta norma.

Foram estudadas basicamente três temperaturas de queima, e assim verificar o enquadramento quanto à retração, absorção de água e coeficiente de dilatação, conforme resultados da tabela 11:

Tabela 11 – Parâmetros do suporte cerâmico

Temp. ($^{\circ}\text{C}$)	Retração (%)	A.A. (%)	α ($\times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$)
1050	3,4	15	58
1100	5,1	10	61,5
1140	5,8	9	69,6

Baseado nos resultados pôde-se concluir que a temperatura de queima de 1100 °C deve ser a mínima para garantir uma absorção de água da ordem de 10% e um coeficiente de dilatação de $61,5 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$, permitir um bom acoplamento com o esmalte cerâmico.

As figuras 17 e 18 apresentam suportes cerâmicos após a etapa de queima:



Figura 17: Suporte cerâmico após a queima a 1100 °C



Figura 18: Suporte cerâmico após a etapa de queima a 1100°C .

Após a queima, as peças de formatos especiais, foram esmaltadas com um esmalte transparente, fornecido pela Ferro Enamel do Brasil, para uma temperatura de queima de 950°C. Este esmalte apresenta um coeficiente de dilatação linear de $\alpha_{25-300} = 54,5 \times 10^{-7} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$. As peças cerâmicas, queimadas nas três temperaturas foram esmaltadas, visando observar a incompatibilidade entre o esmalte e o suporte cerâmico após a queima. Os esmaltes mais utilizados em peças especiais são o transparente, branco fosco e brilhante. As figuras 19 e 20 apresentam, respectivamente, peças cerâmicas esmaltadas com branco fosco e branco brilhante.



Figura 19: Peça Cerâmica esmaltada com branco fosco



Figura 20 - Peça Cerâmica esmaltada com branco brilhante

Como podemos observar a peça esmaltada com esmalte branco brilhante, não apresentou trincas superficiais após a queima, fato este que indica a compatibilidade entre esmalte e suporte cerâmico. Mas, as empresas produtoras de revestimentos cerâmicos, exigem o ensaio de expansão por umidade, conforme descrito no item 3.1.10, visando garantir o não aparecimento de trincas superficiais posteriores, a já citada gretagem diferida. A tabela 12 apresenta os resultados obtidos no ensaio de expansão por umidade.

Tabela 12: Expansão por umidade (EPU)

Temp. (°C)	E.P.U. (%)
1050	0,9
1100	0,75
1140	0,70

A maioria das peças cerâmicas tem expansão por umidade negligenciável, as quais não constituem em problemas, se corretamente assentadas. Contudo, em revestimentos de paredes, como no caso das peças especiais, a absorção de água é geralmente elevada, para permitir o assentamento da peça. Uma peça com baixa absorção logo se soltaria da parede. Este fato pode contribuir para a expansão por umidade ser elevada dependendo da microestrutura da peça.

A expansão por umidade é o crescimento gradual e contínuo de dimensões produzida no corpo cerâmico quando o mesmo está submetido a uma atmosfera contendo umidade. É atribuída à adsorção de água pelas fases formadas no produto queimado e está relacionada tanto com a composição das fases como com a estrutura física do corpo cerâmico. A força motora da expansão por umidade está associada com o abaixamento da energia de superfície das fases sólidas formadas no corpo cerâmico queimado. Portanto, fases de alta energia de superfície são geradoras da expansão, tais como, fases amorfas. Fisicamente, fases com alta energia de superfície encontram-se em compressão e a umidade adsorvida permite ao corpo expandir-se, diminuindo a energia de superfície. O fenômeno da expansão por umidade (EPU), relacionado a revestimentos cerâmicos, é influenciado por diversos fatores determinantes da microestrutura da peça cerâmica. Por exemplo, a presença de carbonatos de cálcio, que podem reagir com metacaulinita formando a fase gehlenita ($2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$), que se hidrata com 8 moléculas de água. A razão de álcalis, $(\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O})/\text{Al}_2\text{O}_3$ aumenta com a EPU., enquanto que com o aumento da razão $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ reduz-se a EPU.

Com o objetivo, de evitar problemas de gretagem diferida ou até deslocamento das placas cerâmicas, o limite da expansão por umidade efetiva, embora não especificado na NBR 13818, é recomendado como 0,6 mm/m, ou seja, 0,6%. Portanto, com base na tabela 10, a expansão por umidade está acima do recomendado, fato este que pode levar ao aparecimento de trincas superficiais, conforme apresentado na figura 21, de uma peça cerâmica, queimada a 1050⁰ C e esmaltada com esmalte transparente.



A) Gretagem diferida, após ensaio de EPU..



B) Gretagem diferida após ensaio de EPU.

Figura 21 A e B - Aparecimento de trincas superficiais após o ensaio de EPU

A tabela 12 demonstra a variação da expansão por umidade com o aumento da temperatura de queima. A constituição mineralógica do suporte cerâmico é determinada, essencialmente, pela composição e pelos parâmetros tempo e temperatura adotados na queima.

Neste contexto, a adição de carbonatos e talco, freqüentes na formulação de revestimentos cerâmicos com a finalidade de exercerem um controle dimensional da peça durante a queima e proporcionar um elevado coeficiente de dilatação linear da peça queimada, deve ser cuidadosamente analisada devido à possibilidade de aumentar a fase vítrea no suporte cerâmico e conseqüentemente contribuir para o aumento da expansão por umidade.

Portanto, a formulação proposta anteriormente, necessitou ser alterada, para reduzir este efeito e evitar o aparecimento de trincas superficiais no esmalte após o ensaio de EPU.

Então, reduziu-se drasticamente a quantidade da argila A (fundente). A presença de K e Na em excesso, eleva a fração de fase amorfa que se hidrata. Reduziu-se também a participação da argila D em 6 % na formulação, pois o excesso de Magnésio libera MgO que se hidrata facilmente. Adicionou-se 6 % de Quartzo para manter os resultados atingidos do coeficiente de dilatação (α).

Adequou-se a formulação como apresentado na tabela 13:

Tabela 13 – Formulação Readequada

Componente	% (em peso)
Argila A	4
Argila B	48
Argila C	30
Argila D	12
Quartzo	6

Os resultados atingidos após a alteração da formulação para a peça queimada foram, conforme a tabela 14:

Tabela 14 – Parâmetros Finais da Peça Queimada e esmaltada

Temp. (°C)	Retração (%)	A.A. (%)	$\alpha \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$	EPU (%)
1050	3,0	17	60	0,62
1100	5,0	13	66	0,45
1140	6,1	11	72,5	0,38

Portanto, como podemos observar, a temperatura de 1100 e 1140 °C, apresentam uma expansão por umidade baixa, dentro dos padrões aceitáveis. As figuras, 21 e 22 comprovam que as peças após o ensaio de expansão por umidade não apresentaram trincas superficiais.



Figura 21: Peça de formato especial queimada a 1140 °C



Figura 22: Peças de formato especial, queimadas a 1100°C

Portanto, a adição de minerais contendo magnésio deve ser cuidadosamente controlada, uma vez que o magnésio induz a um aumento da expansão por umidade. À medida que o óxido de magnésio proveniente da decomposição, não reage com os outros constituintes, permanece livre e tende a hidratar-se em contato com a umidade, formando provavelmente $Mg(OH)_2$. As temperaturas de queima, para esta formulação, devem ser superiores a $1100^{\circ}C$ para garantir uma baixa expansão por umidade e elevado coeficiente de dilatação linear.

As figuras 23 a 28, apresentam algumas peças de formatos especiais desenvolvidas durante a realização deste trabalho com a formulação e parâmetros estabelecidos.

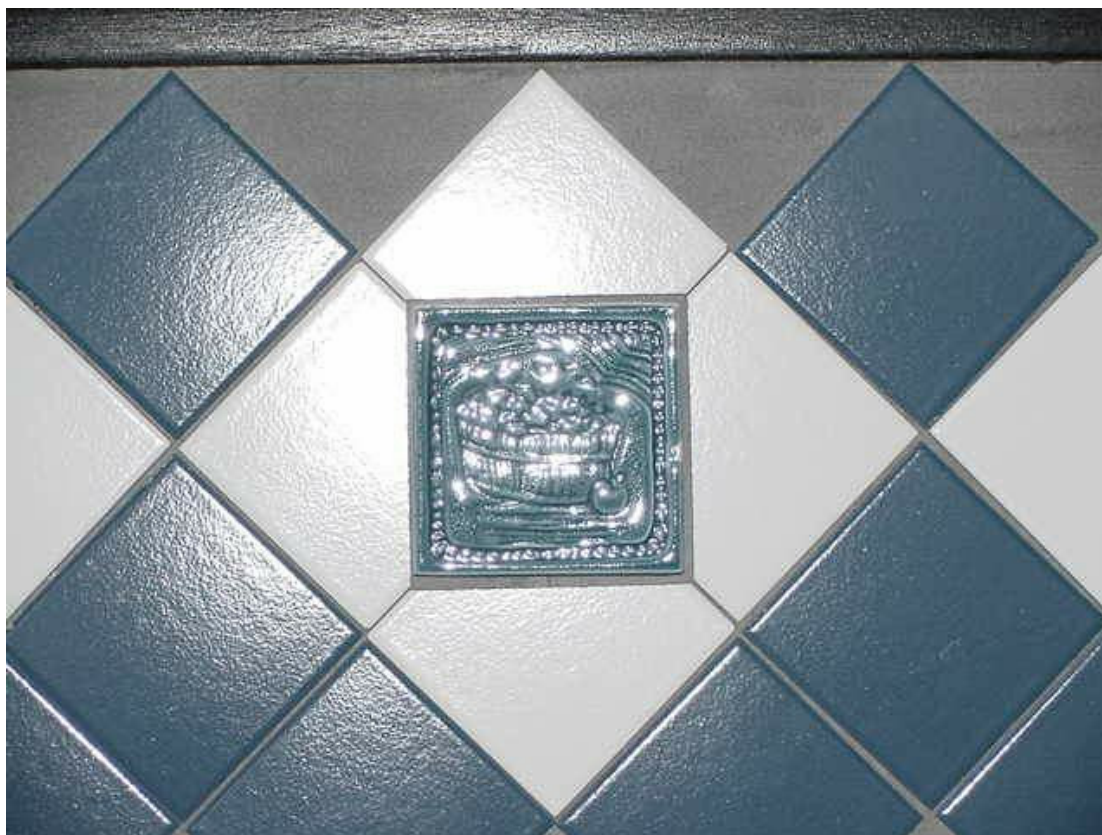


Figura 23: Peça cerâmica pelo processo de colagem, ambiente banheiros



Figura 24: Peças cerâmicas pelo processo de colagem, ambiente cozinha



Figura 25: Peça cerâmica esmaltada, puxador de armário



Figura 26: Espelhos cerâmicos de interruptores e tomadas elétricas



Figura 27: Peça cerâmica tipo pedra com relevos



Figura 28: Peça cerâmica com acabamento de vidro de borossilicato e pigmento

As peças cerâmicas com formatos especiais abrem novas perspectivas para o mercado de cerâmica de revestimento. A iniciativa não é nova, mas vem alcançando um sucesso, uma vez que pode inspirar diferentes temas, pois se trata de uma verdadeira novidade artística deixando de ser peças comemorativas para se incorporarem ao portfólio das empresas, produtoras em série de revestimentos cerâmicos. O que as empresas do setor estão tentando agora é assumir, com rentabilidade, este novo setor. Um pilar de sustentação, para seus executivos, deve ser de fato o mercado externo, tendo em vista o alto custo deste produto. Enquanto o metro quadrado de um azulejo comum, tradicional e seriado, é cotado no mercado interno pelo valor de até R\$ 10,00, o decorado não sai por menos de R\$ 70,00. É o preço que se paga para se ter uma obra de arte em casa, restringindo certamente o produto a uma classe de alto poder aquisitivo. Como este produto parece ter encontrado um nicho específico, é preciso crescer dentro das possibilidades desse. Os países ricos possuem o perfil ideal para o produto com formatos especiais.

CAPÍTULO 5

CONCLUSÃO

Analisando-se os resultados citados durante o trabalho, podemos concluir que as melhores condições para a etapa de moldagem são apresentadas com a utilização da barbotina A, com um tempo de moldagem de 50 minutos. Levando-se em consideração que para todas as barbotinas alcançou-se os mesmos valores de umidade residual da peça, com a utilização da barbotina A, que possui maior teor de sólidos, teremos uma menor saturação do molde por água, aumentando assim sua vida útil. A partir de 50 minutos não houve mudanças significativas na umidade residual da peça e sua desmoldagem ocorreu sem problemas, já que a umidade está distribuída de forma homogênea na peça.

Podemos perceber que o uso de aditivos aumenta o tempo de moldagem, porém seu efeito sobre o empacotamento das partículas é visualmente positivo e deve ser abordado de forma mais acentuada em estudos futuros.

A análise química da barbotina indicou a presença considerável de sódio e potássio, o que gerou, como esperado, um caráter fundente à massa.

A percentagem da argila D, com alto teor de Magnésio foi reduzida para adequar os resultados da expansão por umidade das peças queimadas. Durante a queima, acontece a formação da fase líquida, neste momento o Magnésio se dissolve abaixando a viscosidade, propiciando uma boa densificação e menor porosidade na peça queimada.

A adição de minerais contendo magnésio deve ser cuidadosamente controlada, uma vez que o magnésio induz a um aumento da expansão por

umidade, a medida que o óxido, proveniente da decomposição, não reage com os outros constituintes, permanecendo livre para hidratar-se em contato com a umidade, formando provavelmente, $Mg(OH)_2$. As temperaturas de queima, para a formulação resultante, deve ser superior $1100^{\circ}C$ para garantir uma baixa expansão por umidade e elevado coeficiente de dilatação linear

Conclui-se que a formulação contida na tabela 11, na temperatura de queima de $1140^{\circ}C$ apresenta valores adequados para E.P.U, e retração linear inferior à 8%. A absorção de umidade está na faixa recomendada (10-12%) e o Coeficiente de Dilatação Térmica Linear (α) na ordem de $69 \times 10^{-7}/^{\circ}C$ apresenta-se adequado, pois mesmo com a ausência de engobe (que deve apresentar um valor de α intermediário entre o suporte e o esmalte) as peças não apresentam gretagem rápida.

A análise de custo demonstrou que dentre as etapas de produção, as etapas de queima são as de maior impacto no custo final do produto.

Conclui-se que, frente à qualidade final e ao custo aceitável das peças obtidas por colagem, é possível competir no setor de revestimento cerâmico com empresas de grande porte. Nota-se que, o produto oferece um diferencial pela possibilidade de obter peças em formas e relevos difíceis, alguns impossíveis até o momento para os demais métodos existentes no mercado.

As peças cerâmicas com formatos especiais abrem novas perspectivas para o mercado de cerâmica de revestimento. A iniciativa não é nova, mas vem alcançando sucesso, uma vez que pode inspirar diferentes temas, por se tratarem de uma verdadeira novidade artística deixando de ser peças comemorativas para se incorporarem ao portfólio das empresas produtoras em série de revestimentos cerâmicos.

Sugere-se estudo para se obter peças especiais por colagem em processo monoqueima utilizando esmalte transparente sem adição de engobe. Com a utilização de Zircônia pode-se impedir que o esmalte ferva, mas a adição em excesso pode fazer com que o esmalte transparente fique fosco.

CAPÍTULO 6

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 13818, **Placas cerâmicas para revestimento: especificação e métodos de ensaio**. 1997. 78 p.

BANNO, T.; HOTTA, Y.; SANO, S.; TSUZUKI, A.; ODA, K. **Cake growth control in slip casting**. Journal of European Ceramic Society 2001, n.21, 879-882 p.

BAUER, R.J.F.; RAGO, F. **Expansão por umidade de placas cerâmicas para revestimento**. Cerâmica industrial, v.5, n.3, 2000. 41-45 p.

CAMERUCCI, M. A.; CAVALIERI, A.L.; MORENO, R. **Slip casting of cordierite and cordierite-mullite materials**. Journal of the European Ceramic Society n.18, 1998. 2149-2157 p.

FURNAS, C.C.; **The relation between specific volume, voids and size composition in systems broken solids of mixed sizes**. Department of Commerce, Bureau Mines, RI 2894, October 1928.

GINÉS, F. Et al. **Análisis de los métodos tradicionales para evaluar la plasticidad**. Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio, n.36, 1997. 25-30 p.

LANGE, F. F.; **Powder processing science and technology for increased reliability**. J. Am. Ceram. Soc., n.72 (1), 1989. 3-15 p.

MORENO, R.; **Tendencias En El Conformado De Suspensiones Cerámicas** Boletín De La Sociedad Española De Cerámica Y Vidrio n.39, 2000. 601-608 p.

MOTA, J.F.M.; ZANARDO A.; CABRAL, M. JR.; **As Matérias Primas Cerâmicas. Parte I: O Perfil das Principais Indústrias Cerâmicas e Seus Produtos**. Cerâmica Industrial n.6, 2001. 28-39 p.

NORTON, F.H.; **Introdução à Tecnologia Cerâmica**. Editora da Universidade de São Paulo, 2ª Edição, 1973. 123-129 p.

PANDOLFELLI, V.C.; et al. **Aspectos da Reologia e da Estabilização de Suspensões Cerâmicas. Parte I: Fundamentos.** Cerâmica v.43, n.279, 1997. 5-10 p.

PANDOLFELLI, V.C.; et al. **Aspectos da Reologia e da Estabilização de Suspensões Cerâmicas. Parte II: Mecanismos de Estabilidade Eletrostática e Estérica.** Cerâmica v.43, n.280, 1997. 77-83 p.

PANDOLFELLI, V.C.; et al. **Aspectos da Reologia e da Estabilização de Suspensões Cerâmicas. Parte III: Mecanismos de Estabilidade Eletroestérica de Suspensões de Alumina.** Cerâmica v.43, n.280, 1997. 77-83 p.

PANDOLFELLI, V.C.; et al. **Dispersão e Empacotamento de Partículas.** Fazendo Arte, 2000. 8-54 p.

RAMACHANDRA, R., ROOPA H. N. and KANNAN, T. S.; **The Characterization of Aqueous Silicon Slips.** Journal of the European Ceramic Society n.19, 1999. 2763-2771p.

RAVENTÓS, J.; **Nueva Generación De Moldes Cerámicos.** Boletín de La Sociedad Española de Cerámica y Vidrio n.36 1997. 603-607 p.

REED, J.S.; **Principles Of Ceramic Processing.** John Wiley & Sons, 2nd edition, New York, 1992.

RIBEIRO, M.J.P.M.; ABRANTES, J.C.C.; **Moagem em Moínhos de Bola: Estudo de Algumas Variáveis de Processo e Otimização Energética do Processo.** Cerâmica Industrial n.6, 2001. 7-11 p.

SANDOVAL, F.; **Propriedades Físicas de las Arcillas.** Cerámica Información n. 247, 1991. 25-38 p.

SANTOS, P. S. et al.; **As Gipsitas Brasileiras E Sua Aplicação Como Gesso Na Indústria Cerâmica: Descrição Dos Métodos Utilizados Para Seu Estudo E Caracterização. Parte IV: Estudo De Envelhecimento E De Algumas Outras Propriedades De Gesso Comercial.** Cerâmica n.29, 1983. 177-186 p.

SANTOS, P.S.; **Ciência e Tecnologia das Argilas.** Editora Edigard Blucher Ltda 2^a edição v.1, 1989. 92-235 p.

SCHILLING, C. H. and AKSAY, I. A.; **Slip casting.** Engineered Materials Handbook, Vol. 4, Ceramics and Glasses, American Technical Publishers. 1991. 153-160 p.

SMITH, P. A.; KERCH, H. M.; HAERLE, A. G.; KELLER, J.; **Micro structural characterization of alumina and silicon carbide slip cast cakes.** J. Am. Ceram. Soc. n.79, 1996. 2515-2526 p.

SUZUKI, S.; NASU, T.; HAYAMA, S.; OZAWA, M.; **Mechanical and thermal properties of Bo-sialon prepared by a slip casting method.** J. Am. Ceram. Soc. n.79, 1996. 1685-1688 p.

TARI, G.; FERREIRA, J.M.F.; LYCKFELDT, O. **Influence of the stabilizing mechanism and solid loading on slip casting of alumina.** Journal of the European Ceramic Society n.18, 1998. 479-486 p.

TARI, G.; FERREIRA, J.M.F.; FONSECA, A.T.; **Influence of Particle Size and Particle Size Distribution on Drying Shrinkage Behavior of Alumina Slip Cast Bodies.** Ceramics International Journal n. 25, 1999. 577-580 p.

TARUTA, S. et al.; **Slip casting of alumina powder mixtures with bimodal size distribution.** J. Ceram. Soc. of Japan n.104, 1996. 47-50 p.

TSETSEKOU, A., AGRAROTIS, C., MILIAS, A.; **Optimization of the rheological properties of alumina slurries for ceramic processing applications Part I: Slip-casting.** Journal of the European Ceramic Society n.21, 2001. 363-373 p.

VALEMAKANNI, B.V.; LANGE, F.F.; **Effect of interparticle potentials and Sedimentation on particle packing density of bimodal particle size distribution during pressure filtration.** J. Am. Ceram. Soc. n.74, 1991. 166-172 p.

VAN VLACK, L.H.; **Propriedades de Materiais Cerâmicos.** Editora Edgard Blucher Ltda, S.P., 1973.

ZAVARINE, C.; COLLA, J. JR.; RIELLA, H.G.; **Estudo da Distribuição de Umidade no Interior de Peças Cerâmicas ao Longo do Processo de Colagem.** In: Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais. Natal-RN, Nov. 2002.

ZHANG, Y.; BINNER J.; **Enhanced Casting Rate by Dynamic Heating During Slip Casting.** Journal of the European Ceramic Society n.22, 2002. 135-142 p.

ANEXOS

Análise do custo de produção

Considerando-se a produção de peças de 1 kg e queima intermitente de 200 peças por ciclo.

Matérias primas

Custo médio das matérias primas de R\$ 100,00/ tonelada.

Considerando uma perda de 50% no processamento da massa:

Custo final da massa R\$ 0,15/kg

Moagem

Tempo de moagem de 6 horas e moinho com motor de 30kW, teremos um gasto de 180 kWh para moer 100 kg de massa, para o custo de R\$ 0,10 kWh

Custo elétrico da moagem de 6 horas = R\$ 18,00 para 100kg

Portanto R\$ 0,018kg.

Depreciação R\$ 0,082 kg

Custo total da moagem R\$ 0,10 por kg de massa

Modelagem e secagem

Modelagem R\$ 0,15 por peça

Secagem R\$ 0,05 por peça

Primeira queima

Considerando o forno com 200 peças por queima, uma potência de 40 kW e um ciclo de 16 horas, o consumo será de 640 kWh.

Para o custo energético de R\$ 64,00:

Custo por peça queimada é de R\$ 0,32 por peça.

Manutenção da unidade fabril

Considerando um capital em equipamentos de 60.000,00 poderemos calcular o custo de manutenção em 1% e uma produção de 2.000 peças por mês.

Custo de manutenção de R\$ 0,32 por peça .

Sub total 1: R\$ 1,00 por peça

Mão de obra e aluguel

Considerando 04 pessoas trabalhando na produção com salário de R\$ 450,00 x 1,7 (encargos totalizando R\$ 765,00 por pessoa e R\$ 3060,00 por mês.

Aluguel de R\$ 900,00 por mês

A mão de obra e a manutenção, são gastos fixos de R\$ 3960,00 por mês. Com uma produção de 2000 listelos por mês podemos debitar 50% dos custos fixos para produção de 2000 peças R\$ 0,99 por peça.

Sub total 2 R\$1,99 por peça.

Esmaltação

Com 30g de esmalte por peça a um custo de R\$ 1,00 por kg de esmalte

O processo pode perder 5% de esmalte, portanto o consumo será de 31,5 gramas

Custo do esmalte será de R\$ 0,03 por peça

Segunda queima

Com ciclo de 8 horas e consumo de 40kWh teremos um custo energético de R\$ 32,00 e custo de R\$ 0,16 por peça.

Sub total 3, R\$ 2,32 por peça.

Considerando-se perda total no processo 30%:

Total, R\$ 3,02 por peça.